ISSN 0037-8437

# ANALES

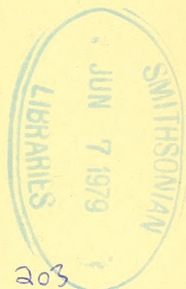
DE LA

# SOCIEDAD CIENTIFICA

# ARGENTINA

---

Director: Dr. PEDRO CATTANEO




203

ENERO-JUNIO 1977 – Entregas I-VI – TOMO CCIII

SUMARIO

Pág.

## SERIE II. CIENCIAS APLICADAS Nº 43



## SERIE I. CIENCIAS Nº 39



Avda. SANTA FE 1145
1059 BUENOS AIRES
ARGENTINA

1977

Impreso por R.Kossack, José Martí 463 - Buenos Aires

# ANALES

DE LA

# SOCIEDAD CIENTIFICA

# ARGENTINA

Director: Dr. PEDRO CATTANEO

ISSN 0037-8437

ENERO-JUNIO 1977 – Entregas I-VI – TOMO CCIII

Avda. SANTA FE 1145
1059 BUENOS AIRES
ARGENTINA

1977

## MIEMBROS PROTECTORES

DE LA

## SOCIEDAD CIENTIFICA ARGENTINA

COMANDO GENERAL DE LA ARMADA ARGENTINA

COMISION NACIONAL DE ESTUDIOS GEO-HELIOFISICOS

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA

INSTITUTO NACIONAL DE TECNOLOGIA INDUSTRIAL (INTI)

YACIMIENTOS PETROLIFEROS FISCALES

 ISSN 0037-8437

# EL EQUIPO PARA FOTOMETRIA FOTOELECTRICA DEL OBSERVATORIO ASTRONOMICO DE CORDOBA; LOS PRIMEROS RESULTADOS OBTENIDOS

Por L. A. MILONE ([1])

**RESUMEN**

Describimos en este trabajo el equipo para fotometría fotoeléctrica del Observatorio Astronómico de Córdoba. Extendernos en dar algunos detalles sobre el mismo lo creemos justificado en razón de que siendo casi un equipo comercial, funciona de modo muy satisfactorio y permite su posterior modificación para adecuarlo a los más recientes avances de la técnica.

Seguidamente se muestra que a partir de un estudio preliminar de la extinción en Bosque Alegre se obtuvo: $C_1 = 0.0946 \pm 0.0061$; $C_2 = -0.0385 \pm 0.0105$; $C_3 = 0.2602 \pm 0.0108$; $C_4 = 0.0225 \pm 0.0057$; $C_5 = 0.2011 \pm$ $\pm 0.0049$; $C_6 = 0.0000 \pm 0.0085$. No hubo evidencias de cambios estacionales en los coeficientes de extinción. Se ve finalmente, que al sistema fotométrico UBV, se lo está reproduciendo con un acuerdo de $\pm 0.01$.

**ABSTRACT**

A description of the Cordoba Astronomical Observatory photoelectric photometer is given. Although the photometer is a conventional one, being mainly a direct-current amplifier and a strip-chart recorder, it is working successfully. It admits, however, improvement of some of its parts.

A preliminary study of the atmospheric extinction at the Bosque Alegre Field Station yields the following results: $C_1 = 0.0946 \pm 0.0061$; $C_2 = -0.0385 \pm 0.0105$; $C_3 = 0.2602 \pm 0.0108$; $C_4 = 0.0225 \pm 0.0057$; $C_5 =$ $= 0.2011 \pm 0.0049$; $C_6 = 0.0000 \pm 0.0085$. There is not any evidence of major seasonal variations in the coefficients. With the present photoelectric equipment, the magnitudes and colors of the UBV standards are duplicated within $\pm 0.01$ of a magnitude in the mean.

## I. INTRODUCCION

Nos proponemos en esta exposición describir el equipo para fotometría fotoeléctrica del Observatorio Astronómico de Córdoba y también algunos resultados ya obtenidos, tales como el sistema fotométrico que define, la precisión que se obtiene, las características de la extinción en Bosque Alegre, etc.

La descripción del equipo es, quizás, un tanto detallada. La razón es que, siendo éste un equipo casi comercial (los elementos fueron en su mayoría adquiridos comercialmente y requirieron muy poca, o ninguna modificación) ha funcionado de manera muy satisfactoria, constituyéndose en la base que permite su posterior sofisticación. Análogamente, la calibración de las resistencias se ha descripto con alguna extensión; este temperamento fue adoptado después de constatar que en pocas partes —o acaso en ninguna— se desarrolla este punto.

## II.1 DESCRIPCION DEL EQUIPO

a) *Generalidades*

Al equipo lo podemos definir como convencional, ya que incluye un amplificador de co-

(1) Observatorio Astronómico, Universidad nacional de Córdoba.

rriente continua como una de sus partes esenciales. De todos modos, se verá que los resultados son enteramente satisfactorios.

El mismo consta de una fotomultiplicadora RCA 1 P 21 alojada en un receptáculo de cobre, el cual a su vez está ubicado en la caja de hielo seco; el alojamiento de la fotomultiplicadora, la caja de hielo y el cabezal para adaptar todo el sistema al telescopio fueron totalmente construídos en los talleres de nuestro Observatorio. Para reproducir el sistema fotométrico UBV se utilizan filtros Schott: UG2 (2mm), para el U; GG13 (2mm) + BG12 (1mm), para el B, y GG14 (2mm) para el V. Los otros elementos del equipo son, una fuente de alta tensión NJE, un amplificador de corriente contínua General Radio, un registrador Hewlett-Packard y un par de elementos accesorios: un divisor de voltaje General Radio y una pequeña fuente de tensión estabilizada, construída en nuestro taller de electrónica. La pequeña fuente de tensión juega un doble papel: 1º) Proveer de la tensión necesaria –6 V. a la calefacción de una lente de Fabry que se ubica por delante de la fotomultiplicadora interceptando el haz luminoso proveniente del objetivo del telescopio. 2º) Provee la tensión necesaria para calibrar las resistencias que se usan en el fotómetro. El divisor de voltaje General Radio es también utilizado en la calibración; a esta tarea la describimos más adelante.

La fuente de tensión puede entregar cualquier voltaje comprendido entre 500 y 2500 V., con una intensidad máxima de 10 mA. Para la 1 P 21 se ha utilizado generalmente 850 V. ocasionalmente 800 ó 900 V.

La resistencia interna de la fotomultiplicadora es variable, siendo función de la tensión aplicada y de la iluminación que llega al fotocátodo (en tanto no se alcancen condiciones de saturación, disminuye con el crecimiento del voltaje aplicado y de la iluminación).

Valores típicos de la resistencia interna de una fotomultiplicadora 1 P 21 son los que se indican en la Tabla I (con una tensión de 1000 V. y empleando un telescopio de 1,54 mts. para reunir la luz estelar). En la penúltima columna se indica la corriente que recorre el circuito fotoeléctrico.

Digamos de paso, que con el telescopio de 1,54 mts. de Bosque Alegre se ha observado fatiga en la fotomultiplicadora para estrellas aproximadamente más brillantes que magnitud 4.0 (dependiendo naturalmente del color).

b) *El Amplificador de Corriente Contínua.*

Para medir la corriente fotoeléctrica, podemos utilizar un circuito como el de la Fig. 1.

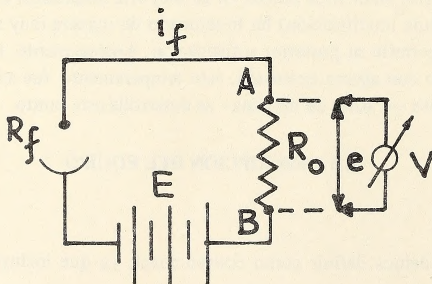



Fig. 1. – Esquema de un circuito que permite medir la corriente fotoeléctrica, determinando la caída de potencial que se produce en la resistencia $R_O$.

Siendo $R_f$ la resistencia interna de la fotomultiplicadora, $R_o$ una resistencia intercalada en el circuito y E la tensión aplicada, la corriente que recorre el circuito es: $i_f = \frac{E}{R_f + R_o}$. Como normalmente $R_f$ es relativamente grande, haciendo que se cumpla $R_f \gg R_o$, resulta:

$$i_f = \frac{E}{R_f} .$$

Por lo tanto, la caída de tensión que se produce en la resistencia $R_o$ es:

$$e = i_f R_o = \frac{E}{R_f} R_o \qquad (1)$$

La (1) nos indica: 1º) que midiendo e y conociendo $R_o$, obtenemos $i_f$;

TABLA I

| | | | |
|---|---|---|---|
| Estr. mv $\simeq$ 6.0, | $R_f \simeq 10^9\ \Omega$, | $i_f \simeq 10^{-6}$ A; | $R_o = 10^5\ \Omega$ |
| Estr. $m_v \simeq$ 11.0, | $R_f \simeq 10^{11}\ \Omega$, | $i_f \simeq 10^{-8}$ A; | $R_o = 10^7\ \Omega$ |
| Estr. $m_v \simeq$ 16.0, | $R_f \simeq 10^{13}\ \Omega$; | $i_f \simeq 10^{-10}$ A; | $R_o = 10^9\ \Omega$ |
| Estr. $m_v \simeq$ 21.0, | $R_f \simeq 10^{15}\ \Omega$, | $i_f \simeq 10^{-12}$ A; | $R_o = 10^{11}\Omega$ |

Observando con un telescopio de 1.50 mts. de diámetro del espejo objetivo estrellas de las magnitudes que se enumeran en la primera columna de la izquierda, y suponiendo una tensión aplicada a la fotomultiplicadora de 1000 V., los valores correspondiente de la resistencia interna de la fotomultiplicadora son los indicados en la segunda columna. En la tercera se especifica la intensidad de la corriente fotoeléctrica. Por fin, en la última columna se indica el valor que debería tener una resistencia para que al ser recorrida por una corriente de igual intensidad a la que en cada caso tiene la fotoeléctrica, se produzca en ella una caída de tensión de aproximadamente 100 mV.

2º) Que si $i_f$ es muy pequeña, de modo que con una cierta $R_o$ resulta una caída de tensión e no fácilmente medible, podemos aumentar el valor de $R_o$ hasta conseguir que e se vuelva accesible a la medición. El límite superior para $R_o$ está impuesto por la condición $R_o \ll R_f$; en la Tabla I puede verse, que al observar estrellas con las magnitudes especificadas, esa condición es satisfecha (comparar los valores de la 2a. y 4a. columna). O sea, que la corriente que recorre el circuito está esencialmente determinada por E y $R_f$, siendo independiente de $R_o$.*

* Recordando que: $\frac{b}{a + \Delta a} = \frac{b}{a} - \frac{b}{a^2} \Delta a + \ldots$ , vemos que si b = 1000 V., a = $10^9\Omega$, $\Delta a = 10^5\Omega$, el error que se comete al tomar, $\frac{b}{a + \Delta a} = \frac{b}{a}$, es menor que $\frac{10^3}{10^{18}} \times 10^5 = 10^{-10}$ A. El error relativo resulta menor que $10^{-4}$.

Para medir e es necesario utilizar un instrumento de alta impedancia, de modo que no se al-

teren las características del circuito. Apropiados para este fin resultan ser algunos voltímetros a válvula. El que nosotros empleamos es propiamente un amplificador de corriente continua que incluye un juego de resistencias $R_0$. Veamos el principio de funcionamiento de este instrumento en la Fig. 2,

La sección (I) de la Fig. 2 corresponde al circuito de la fotomultiplicadora, en tanto la (II) ilustra el del amplificador. Entre A y B se intercala la resistencia $R_0$ (en nuestro instrumento es posible elegir, en saltos de razón 10, cualquier valor comprendido entre $10^4$ y $10^{11}$ ohms). T es un triodo de baja corriente de grilla. La corriente en el microamperímetro se hace igual a cero cuando no llega luz a la fotomultiplicadora mediante la resistencia variable $R_V$. Los contactos C-D son útiles, por ejemplo, para tener una salida a un registrador. Como se desprende de este circuito, cuando llega luz a la fotomultiplicadora, la caída de potencial entre A y B es reflejada por la grilla del triodo.

Fig. 2. – Principio de funcionamiento de un circuito fotoeléctrico con un amplificador de corriente continua. La sección (I) corresponde al circuito de la fotocélula, en tanto la (II) ilustra el circuito básico del amplificador.

Se ve que las distintas resistencias $R_0$ modifican la ganancia del equipo. Por el contrario, las resistencias $r_i$ actúan como atenuadores y fueron incorporadas al instrumento original, permitien - do subdividir los pasos de 2.5 magnitudes que resultan demasiado "gruesos" para los fines de la fotometría astronómica.

Hay otra modificación que se introdujo en el amplificador original y que resulta de interés comentar. La capacidad del triodo entre la grilla y el filamento es muy pequeña, haciendo éste que el circuito trabaje con una constante de tiempo prácticamente nula. Así, todas las fluctuaciones rápidas que haya en el brillo de la estrella que se observa (titileo), y las fluctuaciones de corriente que aparezcan en el circuito fotoeléctrico por esa, u otras causas, van a reflejarse en el registro que resultará muy irregular. Para superar esta dificultad, entre el punto A y la grilla del triodo (ver Figs. 2 y 3), es usual intercalar una resistencia y varios condensadores (permitiendo una llave seleccionar uno de ellos); en nuestro caso, se colocó una resistencia de 100 MΩ y condensadores de 100, 500, 1000 y 5000 pF, con lo cual se consiguen constantes de tiempo de 0.01, 0.05, 0.1 y 0.5 segundos.

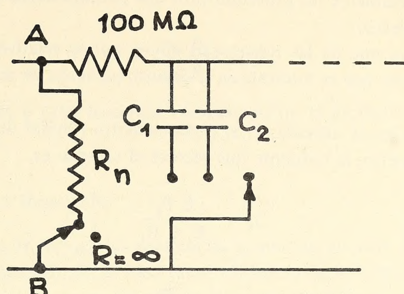



Fig. 3. – Esquema que muestra cómo se intercala entre la resistencia de entrada al electrómetro y la grilla del triodo, una resistencia adicional y varios condensadores de distinta capacidad, obteniéndose así en el circuito constantes de tiempos distintas de cero.

c) *Magnitudes Instrumentales.*

La magnitud de una estrella es: m = –2.5 lg I + cte., donde I es la iluminación que produce y la constante define el cero del sistema. Siendo la corriente fotoeléctrica $i_f$ = kI, resulta: m = = –2.5 lg $i_f$ + cte'. Teniendo en cuenta la relación (1), resulta en definitiva:

$$m = -2.5 \lg e + 2.5 \lg R_o + cte' \qquad (2)$$

Si el valor más pequeño –pero distinto de 0– que puede tomar $R_0$ es $R_1$ (ver Fig. 2), el cero de las magnitudes instrumentales suele definirse haciendo, cte'. = –2.5 lg $R_1$, así (2) deviene:

$$m = -2.5 \lg e + 2.5 \lg \frac{R_o}{R_1} \qquad (3)$$

La expresión (3) evidencia que para determinar la magnitud instrumental no interesa el valor absoluto de las resistencias $R_o$ sino el relativo. Un procedimiento para determinar esos valores relativos se describe en II.2.

d) *El Divisor de Voltaje.*

El divisor de voltaje General Radio que utilizamos –basado en una idea que es atribuída a Kelvin y Varley– tiene cuatro décadas. La primera, segunda y tercera, tienen 11 resistencias cada una, siendo cada resistencia de 1000, 200 y 40 ohms, respectivamente. La cuarta incluye 10 resistencias, cada una de 8 ohms. El paso más pequeño en que se consigue así subdividir el voltaje de entrada es de 0.0001. La resistencia de entrada de este divisor es constante *–con la carga de una resistencia infinita a la salida–* e igual a 10000 ohms.

## II. 2 CALIBRACION DE LAS RESISTENCIAS

a) *Ganancias de 2.5 Magnitudes.*

Describimos seguidamente un procedimiento que permite determinar el valor relativo de las resistencias del electrómetro.

En la fig. 4, $R_i$ es una de las resistencias cuyos valores relativos se quieren determinar, en tanto R es una resistencia que se intercala en el circuito (su razón de ser se evidencia en la fórmula 4).

Siendo E la tensión de entrada, P, el potenciómetro (divisor de voltaje) y E $P_i$, la tensión de salida del potenciómetro, la corriente que recorre el circuito es,

$$I_i = \frac{E\ P_i}{R + R_i}$$

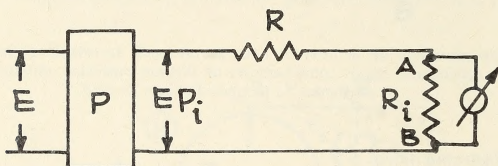



Fig. 4. – Circuito utilizado para calibrar las resistencias $R_i$ del electrómetro.

Por lo tanto, la caída de tensión que se produce en la resistencia $R_i$ es,

$$e_i = E\ P_i \frac{R_i}{R + R_i} \tag{4}$$

Si tal como ocurre frecuentemente hay un registrador puesto en serie con el voltímetro que se muestra en la Fig. 4, la aguja del mismo experimentará una deflexión

$$\alpha_i = ke_i. \tag{5}$$

Supongamos ahora, que queremos determinar el valor relativo de dos resistencias $R_1$ y $R_2$ del electrómetro. Con apropiados valores $P_1$ y $P_2$ del potenciómetro obtendremos en uno y otro caso, según (4) y (5):

$$\alpha_1 = kE\ P_1 \frac{R_1}{R + R_1}, \quad (6) \qquad \alpha_2 = kE\ P_2 \frac{R_2}{R + R_2} \tag{7}$$

Dividiendo (7) por (6), haciendo $S = \frac{R_2}{R_1}$, $N = \frac{R}{R_2}$, despejando, y expresando el resultando en magnitudes ($\Delta$ M), obtenemos:

$$\Delta M = 2.5 \lg S = 2.5 \lg \left[ \frac{P_1}{P_2} \frac{\alpha_2}{\alpha_1} \frac{N + 1}{N} - \frac{1}{N} \right] \tag{8}$$

El valor de N se deduce así: Se abre el circuito entre A y B (Fig. 4) produciéndose entonces allí una caída de potencial $e_\infty$,

$$\alpha_\infty = k\ e_\infty = kE\ P_\infty \tag{9}$$

Relacionando (7) y (9), resulta:

$$N = \frac{\alpha_\infty P_2}{\alpha_2 P_\infty} - 1 \qquad (10)$$

Las expresiones (8) y (10) resuelven completamente el problema de la calibración de los pasos de 2.5 magnitudes.

b) *Atenuadores de 0.5 Magnitudes*

Ya se mencionó en II.1b, que las resistencias $r_i$, puestas en serie con el instrumento de medida (ver Fig. 2), son atenuadores. Si bien estas resistencias se construyen especialmente con valores tales que determinan pasos de atenuación de aproximadamente 0.5 magnitudes, inevitables errores de construcción, así como variaciones de temperatura y/o voltaje, hacen que resulte necesario determinar frecuentemente el valor relativo de cada una de ellas con respecto a la más grande.

La existencia de estos atenuadores (que no significan otra cosa que para una determinada caída de tensión $e_i$, uno puede tener deflexiones distintas $\alpha'_i$, $\alpha''_i$, etc., en el registrador) se puede tener en cuenta escribiendo (5) así:

$$\alpha_i = k_i \, K e_i \qquad (5')$$

Por lo tanto, teniendo presente (4), dejando fijos R y $R_i$, y dándoles dos valores distintos a $k_i$ y $P_i$, resulta:

$$\alpha_1 = k_1 \, KE \, P_1 \frac{R_i}{R + R_i}, \quad (11) \qquad \alpha_2 = k_2 \, KE \, P_2 \frac{R_i}{R + R_i}. \qquad (12)$$

Relacionando (11) y (12) y expresando el resultado en magnitudes ($\Delta$ m), obtenemos:

$$\Delta m = 2.5 \lg \frac{k_2}{k_1} = 2.5 \lg \frac{\alpha_1}{\alpha_1} \frac{P_1}{P_2} \qquad (13)$$

c) *Recomendaciones Prácticas*

Conviene que las deflexiones $\alpha_i$ correspondientes a las distintas resistencias $R_i$ que se miden, sean aproximadamente iguales. Se evita así el problema resultante de un eventual error de linaelidad en el registrador. Naturalmente, la igualdad de las lecturas $\alpha_i$ para distintas resistencias, se consigue modificando el valor $P_i$ del potenciómetro. Además, se provocarán valores $P_i$ tales que las deflexiones $\alpha_i$ excedan el 60%; se reduce así a un mínimo el error porcentual. Análogamente, para obtener una mayor exactitud en los resultados, es conveniente que la resistencia R puesta en serie con $R_i$ en el circuito de medición, sea $R \geqslant 10 \, R_i$

d ) *Corrección de las Lecturas del Potenciómetro.*

Si no es infinita la resistencia de carga, resulta necesario corregir las lecturas nominales del potenciómetro. En el circuito de la Fig. 5a, la tensión de salida es:

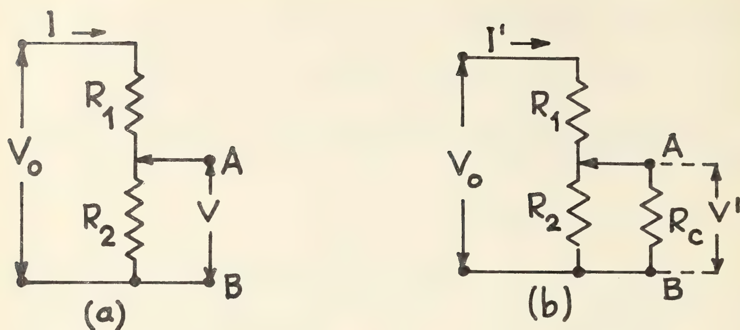



Fig. 5. – Circuito esquematizado de un divisor de voltaje.

$$V = V_o \frac{R_2}{R_1 + R_2} \,,$$

en tanto que en el de la Fig. 5b (donde $R_c$ es la resistencia de carga) es:

$$V' = V_o \frac{R_2 \; R_c}{R_1 R_2 + R_c (R_1 + R_2)} \,, \quad \text{o sea,} \quad V' = V \frac{R_c}{R_c + \dfrac{R_1 \; R_2}{R_1 + R_2}} \tag{14}$$

Como las lecturas P del potenciómetro nos dan la relación entre el voltaje de salida y el de entrada, en el primero y segundo caso que terminamos de analizar, tendríamos respectivamente:

$$V = PV_o, \quad (15) \qquad V' = P'V_o. \qquad (15')$$

De las (15) y de (14), resulta:

$$P' = P \frac{R_c}{R_c + \dfrac{R_1 \; R_2}{R_1 + R_2}} \tag{16}$$

Nótese que el segundo sumando del denominador, es la resistencia de salida del potenciómetro, supuestamente medida a través de una fuente de impedancia nula. En el manual de cada potenciómetro, el fabricante explica cómo calcular su resistencia de salida; ésto depende de las características del instrumento.

## III. POSIBLE EVOLUCION DE ESTE EQUIPO.

En la parte complementaria de las observaciones fotométricas, la lectura de los registros y su posterior reducción, es una tarea que frecuentemente se torna penosa; por ese motivo, resulta de interés todo lo que se pueda hacer para aligerarla. En nuestro caso, hemos pensado colocar a la

salida del amplificador de CC y en paralelo con el registrador lo siguiente: 1) Un conversor de corriente alterna en continua; 2) Un conversor analógico a digital; 3) Un perforador de cinta. El primer elemento tiene por función estabilizar la salida delamplificadorde CC, ya que allí la señal oscila en torno a un valor medio; el segundo convierte en digital la salida, y el tercero la imprime en cinta. Con esa cinta se pueden llevar directamente las obsercaciones a una computadora para su reducción.

## IV. DETERMINACION DE LA EXTINCION ATMOSFERICA EN BOSQUE ALEGRE*

Al poner en funcionamiento el fotómetro fotoeléctrico en Bosque Alegre, una de las primeras necesidades fue determinar la extinción atmosférica en el lugar. Además, como se trataba de reproducir el sistema fotométrico UBV, resultó necesario averiguar si estábamos duplicando satisfactoriamente los colores y magnitudes de las estrellas de referencia.

Al observar una estrella, se determinan las magnitudes instrumentales $m_u$, $m_b$ y $m_v$ (ultravioleta, azul y visual, respectivamente, en el sistema UBV) y se derivan los colores.

$$C_{ub} = m_u - m_b, \qquad y \qquad C_{bv} = m_b - m_v.$$

Introduciendo la hipótesis simplificatoria de que la densidad de la atmósfera es uniforme y que está formada por capas planas y paralelas, se encuentra facilmente;

$$\begin{aligned} m_v &= m_{ov} + K_v \sec Z, \\ C_{bv} &= C_{obv} + K_{bv} \sec Z, \\ C_{ub} &= C_{oub} + K_{ub} \sec Z, \end{aligned} \tag{17}$$

donde $m_v$, $C_{bv}$, . . . son la magnitud y los colores medidos a través de la atmósfera; $m_o$, $C_{obv}$ . . . son los mismos valores pero desafectados de la absorción atmosférica; $K_v$, $K_{bv}$, . . . son los coeficientes de absorción atmosférica, y Z es la distancia cenital a la cual se realizó la observación. La experiencia muestra que las relaciones (17) son válidas en tanto no se trabaje a distancias cenitales muy grandes. Además, se encuentra que los coeficientes de extinción se pueden expresar como una función lineal del color así:

$$\begin{aligned} K_v &= C_5 + C_6\, C_{obv}, \\ K_{bv} &= C_1 + C_2\, C_{obv}, \\ K_{ub} &= C_3 + C_4\, C_{oub}. \end{aligned} \tag{18}$$

Para determinar la extinción atmosférica se siguió el procedimiento de observar estrellas de distintos colores, cada una a distintas distancias cenitales y reiteradamente en una misma noche. Así las (17) sirven como ecuaciones de condición, determinando en cada estrella su magnitud y colores afuera de la atmósfera terrestre y sus correspondientes coeficientes de extinción. Estas observaciones se repiten en distintas épocas del año con el objeto de determinar si se presentan cambios estacionales. Los resultados están resumidos en las figuras 6 , 7 y 8; allí representamos respectivamente, $K_v$ y $K_{bv}$, contra $C_{bv}$, y $K_{ub}$, contra $C_{ub}$. En la figura 6 se observa cierta tendencia a que los valores $K_v$ más grandes se correspondan con los valores $C_{bv}$ intermedios, en tanto que

los $K_v$ más pequeños se corresponden con $C_{bv}$ fuertemente negativos o positivos; de todos modos,

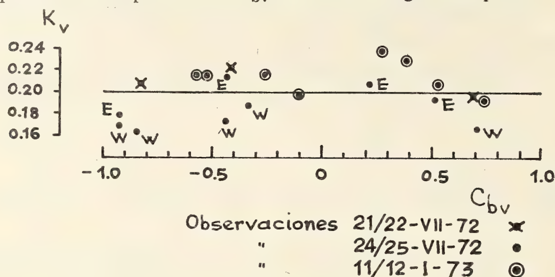



Fig. 6. – Se representan aquí todos los valores $K_v$ obtenidos contra $C_{bv}$, W y significan que la estrella ha sido observada al W, o al E del meridiano respectivamente. La recta representada corresponde al valor medio optado: $K_v = 0.2011$.

con las presentes observaciones solamente, no parece razonable dar demasiado peso al hecho señalado. Análogamente, tampoco le prestamos atención (al menos en esta etapa del trabajo) al hecho de que los coeficientes de extinción, $K_v$, al W, parecen ser sistemáticamente menores que los determinados al E (con el presente material, la diferencia sería de aproximadamente 0.02, el 24/25-VII-72). Parece existir, además, una variación en el valor medio de $K_v$, de una noche a otra (aunque las observaciones individuales del 11/12-I-73)son de poco peso, según lo indican sus errores cuadráticos del orden de ± 0.025). Así es que adoptamos $K_v = 0.2011$, pensando que en una noche cualquiera, ese valor medio puede estar equivocado como máximo en ± 0.02.

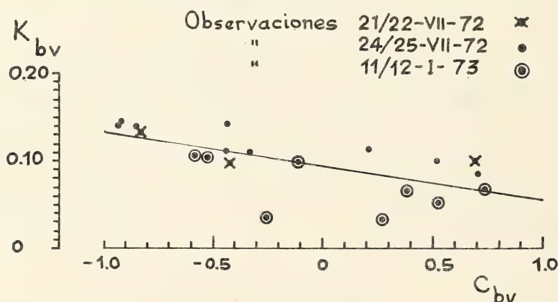



Fig. 7. – Se representan aquí todos los valores $K_{bv}$ obtenidos contra $C_{bv}$. La recta representada corresponde a la relación media que adoptamos:

$K_{bv} = 0.0946 - 0.0385\, C_{bv}$.

En la figura 7 la dispersión relativamente grande que se evidencia, es debida esencialmente a los valores del 11/12-I-73, que como ya se dijo, son de poco peso. Para representar adecuadamente las observaciones de julio de 1972, parecería conveniente trasladar la recta representada un par de centésimos hacia arriba; del mismo modo, los valores de enero quedarían mejor representados trasladando la recta unos 0.02 más abajo. O sea, que también aquí podemos esperar que la relación media adoptada represente el andar del coeficiente $K_{bv}$ en una noche cualquiera, con un error no mayor que ± 0.02. No encontramos en este caso evidencia de asimetría E-W.

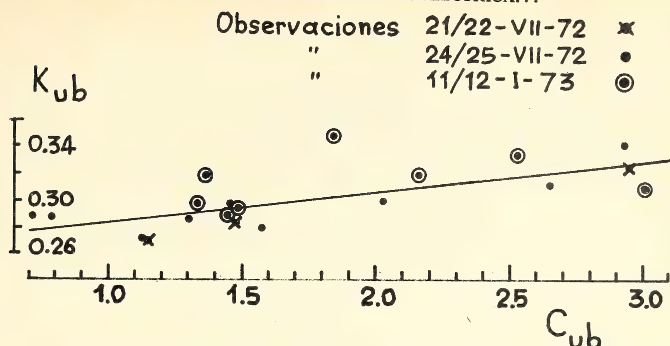



Fig. 8. – Se representan aquí todos los valores $K_{ub}$ obtenidos contra $C_{ub}$. La recta representada corresponde a la relación media que adoptamos: $K_{ub} = 0.2602 + 0.0225\ C_{ub}$.

Finalmente, en la fig. 8 vemos el andar del coeficiente $K_{ub}$ contra $C_{ub}$. La representación lineal es satisfactoria, notándose que acaso podría modificarse la recta de una fecha a otra, trasladándose 1 ó 2 centésimos, Tampoco hay aquí evidencia de asimetría E-W.

Teniendo en cuenta las relaciones (18) hemos encontrado:

$$C_1 = 0.0946 \pm 0.0061, \qquad C_2 = -0.0385 \pm 0.0105;$$
$$C_3 = 0.2602 \pm 0.0108, \qquad C_4 = 0.0225 \pm 0.0057;$$
$$C_5 = 0.2011 \pm 0.0049, \qquad C_6 = 0.0000 \pm 0.0085.$$

Como conclusión de esta parte del trabajo, podemos decir que las variaciones encontradas en los coeficientes de extinción, de una noche a otra, o de una estación del año a otra, son lo su - fucientemente pequeñas como para no justificar –al menos por ahora– la utilización de otra co - sa que no sean coeficientes de extinción media.

## V. REPRODUCCION DEL SISTEMA UBV

La experiencia nos indica que estamos reproduciendo satisfactoriamente el sistema UBV de Johnson. Para mostrar el acuerdo logrado, en la Tabla II incluímos residuos típicos de una noche de observación (residuos en el sentido valor observado menos valor standard, tomando como unidad el milésimo de magnitud). Para reducir afuera de la atmósfera, se utilizaron observaciones de estrellas con ángulo horario no mayor de 3 hs. De los residuos que se presentan en la Tabla II se deduce, que el error cuadrático medio de una observación en el V, B-V, y U-B, es, respectivamente: ±0.015, ±0.010 y ±0.011; o sea, del orden de ±0.01. Debemos destacar, además, que no se observa un andar sistemático de los residuos con el tipo espectral, lo cual muestra que la combinación de fotomultiplicadora-filtros y superficies aluminizadas del telescopio que utilizamos, producen un sistema fotométrico instrumental suficientemente próximo al UBV de Johnson, como para que un sistema se transforme en el otro mediante una simple relación lineal.

Sólo resta ahora, expresar nuestro agradecimiento al Ing. O. H. González Ferro por haber realizado las primeras modificaciones en el equipo original, adaptándolo a la fotometría fotoeléctrica y, además, por ponernos al tanto de una cantidad de detalles técnicos; al Ing. M. B. Aimar*

* Prematuramente desaparecido en el año 1973.

por el invariable interés que mostró en poner el equipo en marcha y mantenerlo en óptimas condiciones de funcionamiento, y a los ingenieros R. W. Frentzel y A. R. Casagrande, por aclararnos el punto relativo a la corrección de las lecturas del potenciómetro. También al Agr. J. R. Colazo, por haber preparado algunos de los programas computacionales para reducir las observaciones fotométricas.

Finalmente, el Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, merece un reconocimiento especial, ya que este organismo en el año 1964 nos otorgó un subsidio que hizo posible la compra de la mayor parte de los elementos constitutivos del equipo de fotometría fotoeléctrica.

**Tabla I**

| | | | |
|---|---|---|---|
| Estr. $m_v \simeq 6.0$, | $R_f \simeq 10^9\ \Omega$, | $i_f \simeq 10^{-6}$ A; | $R_o = 10^5\ \Omega$ |
| Estr. $m_v \simeq 11.0$, | $R_f \simeq 10^{11}\Omega$, | $i_f \simeq 10^{-8}$ A; | $R_o = 10^7\ \Omega$ |
| Estr. $m_v \simeq 16.0$, | $R_f \simeq 10^{13}\Omega$, | $i_f \simeq 10^{-10}$ A; | $R_o = 10^9\ \Omega$ |
| Estr. $m_v \simeq 21.0$, | $R_f \simeq 10^{15}\Omega$, | $i_f \simeq 10^{-12}$ A; | $R_o = 10^{11}\ \Omega$ |

Observando con un telescopio de 1,50 mts. de diámetro del espejo objetivo estrellas de las magnitudes que se enumeran en la primera columna de la izquierda, y suponiendo una tensión aplicada a la fotomultiplicadora de 1000 V., los valores correspondientes de la resistencia interna de la fotomultiplicadora son los indicados en la segunda columna. En la tercera se especifica la intensidad de la corriente fotoeléctrica. Por fin, en la última columna se indica el valor que debería tener una resistencia para que al ser recorrida por una corriente de igual intensidad a la que en cada caso tiene la fotoeléctrica, se produzca en ella una caída de tensión de aproximadamente 100 mV.

**Tabla II**

| Estr. | T. Esp. | V | δV | B - V | δ(B-V) | U - B | δ(U-B |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 91-E 6 | B6 III | 4.300 | −23 | −0.160 | −1 | −0.616 | 4 |
| 39-E 6 | B6 IV+A1 | 5.515 | 6 | −0.079 | 7 | −0.260 | 5 |
| 80-E 6 | Am | 5.830 | 10 | 0.314 | 3 | 0.114 | −29 |
| 80-E 9 | A5m | 6.571 | 11 | 0.313 | 8 | 0.105 | 1 |
| 72-E 9 | FO IV | 5.648 | 26 | 0.343 | −23 | 0.021 | 7 |
| 79-E 6 | dF7 | 4.342 | −16 | 0.419 | −3 | 0.221 | 13 |
| 71-E 9 | gG9 | 6.084 | −20 | 1.027 | 17 | 0.789 | −7 |
| 44-E 9 | K3 III | 5.510 | 4 | 1.315 | 0 | 1.433 | 1 |
| 40-E 6 | gK5 | 5.540 | 3 | 1.483 | −8 | 1.710 | 4 |

Muestra típica de los residuos que dejan las observaciones de estrellas standards (noche 22/23 VII-1972). Los residuos son en el sentido valor observado menos valor standard y están expresados tomando como unidad el milésimo de magnitud. Los valores V, B-V y U-B, son los observados; los standrads se tomaron de A. W. J. Cousins (1972).

## BIBLIOGRAFIA

Code, A.D. 1963, **Photoelectric Astronomy for Amateurs**, ed. F. B. Wood (New York: The Macmillan Co.), pág 43: "Photoelectric photometers".

Johnson, H. L. 1963, **Stars and Stellar Systems**, Vol 3, **Basic Astronomical Data**, ed. K. Aa. Strand (Chicago: University of Chicago Press), pág. 204: "Photometric systems".

Johnson, H. L. 1966, **Stars and Stellar Systems**, Vol. 2, **Astronomical Techniques**, ed. W. A. Hiltner (3a. impresión, Chicago: University of Chicago Press), pág. 157: "Photoelectric photometers and amplifiers".

Kron, G. E. 1963, **Photoelectric Astronomy for Amateurs**, op. cit., pág. 77: "Multicolor observations".

Lallemand, A. 1966, **Stars and Stellar Systems**, Vol. 2, op. cit., pág. 126: "Photomultipliers".

Whitford, A. E. 1956, **Procedures in Experimental Physics**, J. Strong and collaborators (19th. Printing, Engle - woods Cliffs, N. J.: Prentice-Hall, Inc.), pág. 396 (traducción al castellano editada por Ed. Universitaria de Buenos Aires, 1965): "Photoelectric cells and amplifiers".

### REFERENCIAS

Cousins, A.W.J. 1972, Monthly Notes of the Astronomical Society of Southern Africa, Vol. 31, pág. 127.

 ISSN 0037-8437

# DETERMINACION QUIMICA EXPEDITIVA DE MINERALES PARA SU UBICACION EN LA CLASE CORRESPONDIENTE DE LA CLASIFICACION DE DANA

Por HORACIO LLAMBIAS y HECTOR H GARCIA (1)

## ABSTRACT

In this paper there are easy techniques and reactions that aid to identify elements or atomic groups, using pure minerals, and so we can put them in Dana's classification.

## RESUMEN

Es un conjunto de reacciones y técnicas simples, que permiten caracterizar determinados elementos o grupos atómicos, empleando minerales puros para su ubicación dentro de la clasificación de Dana.

## INTRODUCCION

Este trabajo se elaboró teniendo en mente las dificultades que se le presentan a aquellos interesados en determinar minerales algo expeditivamente, pero con bastante seguridad en cuanto a la clase a que pertenecen. Aquí indicamos que usamos clase en el sentido de Dana (elemenots nativos, sulfuros, carbonatos, etc.).

Es esencial que las especies a determinar sean puras, por lo que conviene que su tamaño no sea muy pequeño para poder realizar una buena selección con lupa.

Las técnicas adoptadas son principalmente químicas y para su selección se recorrió la bibliografía disponible y se las comprobó con ejemplares naturales, seleccionandose para cada clase una sola, la más simple y a la vez aquella que, en lo posible, no tuviera excepciones. En muchos casos se idearon procedimientos más convenientes que los conocidos. Resumiendo, consideramos que los ensayos indicados son específicos para las especies minerales naturales.

Para las reacciones frecuentemente se parte de un mineral pulverizado; así llamamos a su porfirización en un mortero de ágata. El agua a usar en todos los casos es agua destilada y las drogas deben ser grado analítico. Cuando no se indica la concentración de una sustancia química se entiende que significa concentrada.

No está demás destacar que es muy conveniente que los interesados en aplicar estas técnicas posean alguna experiencia en el manipuleo de drogas, balanzas y aparatos químicos y también, y muy especialmente, en la determinación de las características físicas de los minerales (color, dureza, cohesión, raya, etc.), ya que ello les permitirá seleccionar rápidamente aquellas clases o espe-

(1) UBA - F.CEN. Depto de Ciencias Geológicas. Trabajo realizado mediante un subsidio del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas.

cies dentro de las cuales, con mayor probabilidad, debería ubicarse el mineral incógnito. Esto es especialmente aplicable a la identificación de elementos nativos. Lo anterior también nos indica que es indispensable manejar correctamente la bibliografía mineralógica.

Un procedimiento que hemos ideado y que frecuentemente usamos es el de impregnar un reactivo dado en cualquier papel fotográfico blanco vírgen no expuesto, revelado, detenido y fijado por métodos corrientes (es un descarte de laboratorios fotográficos). Luego de unos pocos minutos (2 a 15 min.) el reactivo impregna a la cara con gelatina (a veces hay problemas de humectancia y conviene agregar una gota de algún detergente) y, una vez secado su exceso con papel de filtro, está listo para ser empleado. Sus ventajas son muchas: tenemos un fondo de un color parejo y de cualquier tamaño y forma para observar cambios de color asociados con alguna reacción, es fácil de manipular, se evita usar instrumentos frágiles, sobre él pueden realizarse reacciones que desprendan gases sin que se altere, etc.

Finalmente solo nos queda agradecer al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas y a la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la Universidad de Buenos Aires por la ayuda de todo tipo recibida, imprescindible que fue para realizar este trabajo.

## 1 – ELEMENTOS NATIVOS

### Oro

*Fundamento:* El método se basa en la reducción del $Au^{+++}$ a $Au^{\circ}$ con sulfato ferroso.

*Reactivos:*

*Agua de bromo:* Poner en un frasco color caramelo con tapa esmerilada agua destilada y añadir bromo hasta observar que se depositó un exceso en el fondo.

*Acido clorhídrico aproximadamente 0,3 N:* Poner 10 ml de ácido clorhídrico en 360 ml de agua destilada; para saturarlo con sulfato ferroso se lo ubica en un vaso de precipitado y se agrega esta sal, agitando frecuentemente, hasta observar un exceso en el fondo.

*Procedimiento:*

1. Tostar el mineral rico bien pulverizado para eliminar sulfuros y colocarlo en un Erlenmeyer con tapa esmerilada con agua de bromo
2. Se deja durante 12 horas en la obscuridad.
3. Se filtra y se hierve para eliminar el exceso de bromo y se añade ácido clorhídrico aproximadamente 0,3 N saturado de sulfato ferroso.
4. Se hierve y se filtra por filtro pequeño y el sólido, una vez lavado con ácido clorhídrico aprox. 0,3 N se seca y se incinera y luego se funde sobre un trozo de carbón con soplete
5. Si se observa un régulo amarillo maleable es de oro.

### Plata

*Fundamento:* Una solución de plata en medio acético precipita cromato de plata por la acción de bicromato de potasio.

*Reactivos:* Acido nítrico – acetato de sodio – bicromato de potasio al 5%.

*Procedimiento:*

1. Calentar suavemente al mineral pulverizado con escasa cantidad de ácido nítrico y dejar enfriar.
2. Agregar un exceso de acetato de sodio hasta percibir un neto olor a ácido acético.
3. Ubicar una gota de esta solución sobre un papel fotográfico previamente embebido con una solución de bicromato de potasio al 5%.
4. Si el mineral tiene plata nativa aparecerá una mancha de cromato de plata color pardo-rojizo.

## Cobre

*Fundamento:* Formación de amalgama de cobre blanca brillante.

*Reactivos:* ácido nítrico - cloruro mercúrico al 10%

*Procedimiento:*

1. Disolver algo del mineral en ácido nítrico; si posee cobre la solución resultante tendrá color verde.
2. Si sumergimos al mineral ya atacado en una solución de cloruro mercúrico al 10% se recubrirá de una pátima blanca de mercurio metálico, brillante al frotarla.

## Plomo

*Fundamento:* El ión plomo en medio ligeramente ácido da un precipitado amarillo con el ión cromato.

*Reactivos:* ácido nítrico 50% – cromato de potasio 5%

*Procedimiento:*

1. Disolver al mineral en ácido nítrico al 50% en caliente, llevar a seco y tomar con agua destilada.
2. Ubicar una gota de esta solución sobre un papel fotográfico previamente embebido con cromato de potasio al 5%.
3. Si hay plomo aparecerá una coloración amarilla

## Mercurio

*Fundamento:* El mercurio forma amalgama con el oro, la que es descompuesta por ácido nítrico. Los iones mercurio se ponen en evidencia con difenil carbacida.

*Reactivos:* alambre de oro – ácido nítrico – difenilcarbacida – etanol.

*Procedimiento:*

1. Se introduce el mineral pulverizado en un tubo de ensayo y en el extremo abierto se coloca una placa o alambre de oro.
2. Al calentar el mercurio destila y se amalgama con el oro, el cual se vuelve blanco.
3. Ubicar este alambre de oro en un tubo de ensayo y agregar 1 gota de ácido nítrico; luego de 1 minuto añadir 4 gotas de agua.
4. Si ubicamos 1 gota de esta solución problema sobre un papel fotográfico previamente embebido con una solución saturada de difenilcarbacida en etanol y aparece un color violeta, queda demostrada la presencia de mercurio.

*Observaciones:* Para regenerar el alambre de oro se le calienta fuertemente para volatilizar el mercurio.

### Platino

*Fundamento:* El platino se disuelve en agua regia. Los iones platino precipitan con las sales de potasio formando cloroplatinato amarillo.

*Reactivos:* Agua regia (3 partes de ácido clorhídrico y 1 parte de ácido nítrico) – clorhidrato de hidroxilamina al 5% – cloruro de potasio conc.

*Procedimiento:*

1. Disolver en caliente el mineral pulverizado en agua regia.
2. Evaporar casi a sequedad y añadir 3 gotas de agua destilada y 3 gotas de solución al 5% de clorhidrato de hidroxilamina.
3. Si se ubica una gota de esta solución sobre un papel fotográfico previamente embebido con una solución saturada de cloruro de potasio y aparece un color amarillo, queda señalada la presencia de platino.

### Paladio

*Fundamento:* El ión paladio precipita con yoduro de potasio formando un precipitado negro.
*Reactivos:* ácido nítrico al 20% – yoduro de potasio al 5%

*Procedimiento:*

1. Disolver al metal en ácido nítrico al 20%
2. Evaporar casi a sequedad y añadir 3 gotas de agua
3. Si hay paladio, al ubicar una gota de esta solución sobre un papel fotográfico previamente embebido con una solución de yoduro de potasio al 5%, aparecerá un color negro.

### Iridio

*Fundamento:* El cloroiridato de potasio es soluble en ácido clorhídrico concentrado originando una coloración parda.

*Reactivos:* clorato de potasio – ácido clorhídrico.

*Procedimiento:*

1. Fundir al mineral con clorato de potasio en un crisol de plata
2. Si hay iridio al evaporar la masa con ácido clorhídrico queda un residuo pardo negruzco insoluble en agua, pero sí soluble en ácido clorhídrico concentrado dando una solución parda.

### Osmio

*Fundamento:* Este elemento reacciona con la tiourea dando un color rojo y con sulfocianuro de potasio originando un color azul.

*Reactivos:* hidróxido de sodio - nitrato de potasio - tiourea - sulfocianuro de potasio al 10%

*Procedimiento:*

1. Disolver al mineral en una masa fundida de hidróxido de sodio y nitrato de potasio a

aproximadamente 300°C.

2. Acidular la masa fundida y colocar una porción sobre un pepel fotográfico previamente embebido en tiourea; si hay osmio originará un color rojo.
3. Otra variante es embeber el papel fotográfico con la solución de sulfocianuro de potasio, si hay osmio aparecerá un color azul al ponerlo en contacto con la masa fundida.

**Hierro**

*Fundamento:* El cloruro férrico es reducido por el hierro metálico a sal ferrosa, la que se pone de manifiesto con ferricianuro de potasio.

*Reactivos:* cloruro férrico al 10% – ferrocianuro de potasio al 5%

*Procedimiento:*

1. Mezclar al mineral pulverizado con la solución al 10% de cloruro férrico en un recipiente cerrado; agitar frecuentemente y colocar en un baño maría unos 30'.
2. Extraer unas gotas y ubicarlas sobre un papel fotográfico que fue previamente embebido con ferricianuro de potasio al 5%. Una coloración azul obscura de Turnbull indica que el mineral tiene hierro nativo.

**Níquel**

*Fundamento:* El método se basa en la reacción del ión níquel con dimentilglioxima, previo complejamiento del ión férrico con fluoruro, y precipitación del cobre como sulfocianuro cuproso.

*Reactivos:* ácido nítrico 20% - acetato de sodio - persulfato de potasio - fluoruro de sodio - bisulfito de sodio al 5% - solución saturada de tiocianato de sodio - solución etílica de dimetilglioxima.

*Procedimiento:*

1. Disolver al mineral en ácido ñítrico al 20%
2. Tomar una gota de esta solución y agregar unos cristales de acetato de sodio, un cristalito de persulfato de potasio, disolver en agua si es necesario, y añadir 2 cristalitos de fluoruro de sodio, 2 gotas de bisulfito de sodio al 5% y una gota de tiocianato de sodio saturado.
3. Si hay níquel, al poner una gota de esta solución problema sobre un papel fotográfico embebido con una solución etílica de dimetilglioxima aparecerá una coloración escarlata.

**Tantalio**

*Fundamento:* El ión tantalio produce un precipitado amarillo en presencia de ácido tánico en medio ligeramente ácido.

*Reactivos:* ácido fluorhídrico - ácido sulfúrico y una solución de 0,5 g de ácido tánico, 50 cc de agua destilada y 2,5 cc de ácido sulfúrico.

*Procedimiento:*

1. Colocar el metal en un crisol de platino, añadir ácido fluorhídrico y calentar suavemente.
2. Una vez disuelto agregar ácido sulfúrico y calentar hasta humos blancos para expulsar todo el ácido fluorhídrico.
3. Enfriar, diluir con agua, agregar la solución de ácido tánico y calentar a ebullición.

4. Filtrar y observar el color del sólido retenido, si es amarillo indicar tantalio. Si hay exceso de ácido no habrá precipitado y debe neutralizarse con amoníaco.

### Estaño

*Fundamento:* Reducción del ácido fosfomolíbdico por las sales estannosas

*Reactivos:* ácido clorhídrico - ácido fosfomolibdico al 5%

*Procedimiento:*

1. Disolver al mineral en ácido clorhídrico en caliente.
2. Poner una gota de la solución resultante sobre un papel fotográfico previamente embebido con la solución de ácido fosfomolibdico; si hay estaño aparecerá un color azul.

### Zinc

*Fundamento:* Formación de un precipitado blanco por reacción del zinc con ácido sulfhídrico en medio neutro.

*Reactivos:* ácido clorhídrico 50% - hidróxido de amonio 1:3 - ácido sulfhídrico (preparado con ácido clorhídrico 1:1 y pirita artificial)

*Procedimiento:*

1. Disolver al mineral bien pulverizado en ácido clorhídrico 50%
2. Neutralizar con hidróxido de amonio 1:3
3. Por esta solución hacer pasar una corriente de ácido sulfhídrico
4. Si hay zinc se formará un precipitado blanco.

### Arsénico

*Fundamento:* Solubilidad del arsénico en ácido nítrico diluído con formación de arsenitos.

*Reactivos:* ácido nítrico 20% - hidróxido de sodio al 5%

*Procedimiento:*

1. Disolver al mineral en el ácido nítrico 20%
2. Neutralizar con hidróxido de sodio al 5%
3. El producto se investiga como se detalla más adelante en ARSENITOS

### Antimonio

Ver más adelante en ANTIMONIATOS Y ANTIMONITOS

### Bismuto

*Fundamento:* Reducción de las sales de bismuto con estannito de sodio.

*Reactivos:* ácido nítrico 20% - solución de cloruro estannoso (50 g de cloruro estannoso en un litro de ácido clorhídrico 2,5N) - hidróxido de sodio 16%.

*Procedimiento:*

1. Disolver al mineral en la menor cantidad posible de ácido nítrico 20%.
2. Aparte y en un vidrio de reloj mezclar bien una gota de la solución de cloruro estannoso

con dos gotas de hidróxido de sodio 16% y sumergir durante 2 minutos un papel fotográfico. Secar el exceso.

3. Si tocamos con una gota de la solución nítrica problema al papel fotográfico así tratado se formará si hay bismuto, un color negro.

**Azufre**

*Fundamento:* Formación de sulfuro de plata negro.

*Reactivos:* sulfuro de carbono - lámina de plata

*Procedimiento:*

1. Disolver la mineral molido en sulfuro de carbono y filtrar
2. Evaporar el filtrado sobre un vidrio de reloj.
3. Fundir el resíduo (108°C - 270°C) sobre una lámina de plata y, si tiene azufre, aparecerá una mancha negra.

*Observaciones:* Durante el uso del sulfuro de carbono deben evitarse las llamas por ser inflamable; dada también su toxicidad conviene realizar este ensayo bajo campana o en un lugar bien ventilado.

**Selenio – Teluro**

*Fundamento:* El selenio forma una solución verde obscura cuando se lo calienta con ácido sulfúrico y el teluro en las mismas condiciones rojo magenta.

*Reactivos:* Soluc. saturada en agua de sulfito de sodio - ácido sulfúrico.

*Procedimiento:*

1. Tratar al mineral pulverizado con sulfito de sodio en caliente hasta disolverlo. Al enfriarse precipita selenio nativo rojo.
2. Tomando una porción de este precipitado y calentándolo suavemente con ácido sulfúrico se forma una solución verde obscura.
3. Si enfriamos bien el tubo de ensayo y diluímos con agua destilada se forma un precipitado rojo de selenio.
4. Si hay un resíduo insoluble en el sulfito de sodio en caliente, se lo extrae filtrando y se lo calienta suavemente con ácido sulfúrico.
5. Si hay teluro se disolverá originando una solución rojo magenta que desaparece por completo si calentamos fuertemente, y precipita teluro gris.

**Carbono**

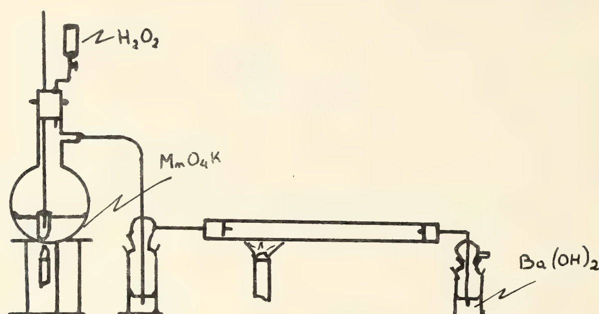
*Fundamento:* El carbono es oxidado con oxígeno a dióxido de carbono, el que reacciona con hidróxido de bario formando carbonato de bario.

*Reactivos:* agua oxigenada - permanganato de potasio - hidróxido de bario

*Procedimiento:*

1. Introducir el mineral (grafito o diamante) en el tubo de reacción y calentar fuertemente con un mechero MecKer hasta eliminar toda la materia orgánica, transformando en óxidos las posibles impurezas de carbonatos que pudiera haber.
2. Dejar caer gota a gota agua oxigenada sobre el permanganato de potasio acidificado, así

se desprende oxígeno que se observa como un burbujeo en el primer frasco lavador. En caso de disponerse de un tubo con oxígeno el procedimiento es más simple.




3. Si el mineral posee carbono al hacer pasar oxígeno sobre él, mantenido a alta temperatura se desprenderá anhídrido carbónico, al que ponemos de manifiesto por un enturbiamiento del hidróxido de bario del segundo frasco lavador.

## 2 – SULFUROS Y SULFOSALES

*Fundamento:* Todos los sulfuros y sulfosales desprenden sulfhídrico en presencia de hidrógeno naciente, reconociéndose por originar sulfuro de plomo negro.

*Reactivos:* polvo de zinc (o polvo de estaño) - ácido clorhídrico 50% - papel fotográfico embebido en acetato de plomo al 1% (cuando el papel se usa luego de pasado algún tiempo conviene alcalinizarlo con hidróxido de amonio o hidróxido de sodio).

*Procesamiento:*

1. Porfirizar conjuntamente cantidades iguales del mineral a investigar y polvo de zinc (o de estaño).
2. Ubicar en un tubo de ensayo la mezcla anterior con abundante ácido clorhídrico 50% y obturar su boca con el papel fotográfico embebido en acetato de plomo. Si se produce una violenta reacción con salpicaduras de ácido clorhídrico sobre el papel fotográfico, conviene hacer una pequeña pelotita con papel de filtro e introducirla en el tubo de ensayo, colocando luego el papel tratado como se indicó.
3. Si el mineral es un sulfuro o una sulfosal se reducirá por el hidrógeno naciente generado y se desprenderá sulfhídrico. Los vapores de sulfhídrico obscurecerán algunos sectores del papel fotográfico tratado (generalmente externos al anillo que reproduce la boca del tubo de ensayo).

## 3 – SELENIUROS; SELENITOS Y SELENIATOS

*Fundamento:* Formación de una solución verde al ser calentados con ácido sulfúrico, la que por dilución separa selenio elemental

*Reactivos:* ácido sulfúrico

*Procedimiento:*

1. Calentándolos fuertemente en un tubo de ensayo desprenden un típico olor a rábanos podridos por la formación de dióxido de selenio.

2. 2. Si luego agregamos ácido sulfúrico y calentamos suavemente se forma una solución verde obscura.

3. Enfriando bien el tubo de ensayo y diluyendo con agua se forma un precipitado rojo de selenio.

## 4 – TELURUROS, TELURITOS Y TELURATOS

*Fundamento:* Separación de teluro elemental de sus compuestos al ser tratados con clururo estannoso; éste se reconoce por la solución roja que se forma cuando se lo disuelve en ácido sulfúrico y su posterior precipitación al ser diluída con agua.

*Reactivos:* ácido clorhídrico - ácido sulfúrico y solución de cloruro estannoso: 25 g de cloruro estannoso: 25 g de cloruro estannoso disueltos en 150 cc de ácido clorhídrico, calentar para facilitar la disolución y usar una vez enfriado (se lo conserva en un frasco con tapa de vidrio agregándole algunas granallas de estaño metálico).

*Procedimiento:*

1. Añadir a la muestra pulverizada unos cc de solución de cloruro estannoso y lavar por decantación varias veces con ácido clorhídrico.
2. Añadir ácido sulfúrico y calentar suavemente, si hay teluro aparece una solución color rojo magenta que desaparece por completo si calentamos fuertemente, y precipita teluro gris.

## 5 – OXIDOS E HIDROXIDOS

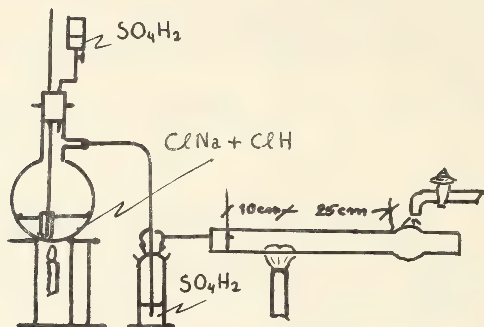
*Fundamento:* El método se basa en la formación de agua cuando un óxido es atacado por clorhídrico gaseoso; aquella se pone de manifiesto por el empañamiento del tubo y por el cambio de color de cloruro cobaltoso anidro

*Reactivos:* cloruro de sodio - ácido clorhídrico - ácido sulfúrico - cloruro de cobalto.

*Procedimiento:*

1. Se coloca el mineral bien porfirizado en un vidrio de reloj dentro de un desecador, durante un día, para eliminar su humedad ($H_2O^-$).
2. Luego se lo ubica en una navecilla dentro del tubo de reacción, previamente secado con llama, y que debe poseer el menor diámetro posible.
3. Primero se refrigera la ampolla y luego se calienta fuertemente el tubo bien seco.
4. Si el mineral es un hidróxido o cualquier compuesto con hidroxilo se desprenderá vapor de agua ($H_2O^+$) que se condensará en la ampolla refrigerante. Si no aparece ninguna condensación se procede como sigue o, en caso contrario, debe secarse nuevamente bien a la llama todo el sistema.
5. Para investigar óxidos, igual que en el caso anterior lo primero que debe hacerse es refri-

gerar fuertemente la ampolla del tubo y luego calentar suavemente la mezcla de cloruro de sodio y ácido clorhídrico.




6. Hacer gotear ácido sulfúrico de la ampolla de forma tal que se observe un burbujeo de ácido clorhídrico en el frasco lavador con ácido sulfúrico para desecar este gas.
7. Finalmente se calienta fuertemente el mineral a investigar (ya sin $H_2O^+$, cuando éste sea el caso) un tiempo prudencial, que dependerá de la mayor o menor facilidad con que lo ataque el ácido clorhídrico (máximo unos 15 minutos).
8. Si el mineral es un óxido se condensará agua en la zona refrigerada, la que cuando está en pequeña cantidad solo se observa como un empañamiento del vidrio. El agua se pone mejor de manifiesto calentando la ampolla, previamente secada exteriormente, y observando como desaparece aquel empañamiento interior.
   También podemos usar un papel fotográfico embebido en cloruro de cobalto: en una solución saturada con este compuesto se sumerje varios minutos un papel fotográfico, al extraerlo tiene color rosado claro, secado por completo con suave calor adopta un color azul intenso. Cuando este papel impregnado es puesto en contacto con vapor de agua, lenta pero perceptiblemente va cambiando su color azul a rosado por condensamiento sobre su superficie. En la técnica empleada conviene ubicarlo dentro de la ampolla refrigerante del tubo de reacción.

*Observaciones:*

Es necesario tener la seguridad de que el mineral que se investiga no se transforma en un óxido por calentamiento (carbonato, sulfato, etc.), por lo que se estima conveniente proceder con estos ensayos al final de los correspondientes a los otros aniones.

La gran mayoría de los óxidos e hidróxidos son atacados por el ácido clorhídrico, por lo que la reacción que fundamenta este método se produce fácilmente. También se ha ensayado con óxidos no atacables por ácido clorhídrico en solución como corindón, casiterita y cromita, habiéndose observado también desprendimiento de agua.

## 6 – CLORUROS

*Fundamento:* El cloruro de plata al ser expuesto a la luz se ennegrece.

*Reactivos:* solución saturada de nitrato de plata - hidróxido de amonio.

*Procedimiento:*

1. Ubicar un grano de la muestra durante un minuto encima de un papel fotográfico embebido en la solución saturada de nitrato de plata.
2. Retirar el ejemplar y exponer el papel a los humos de hidróxido de amonio unos pocos minutos.
3. Si hay cloruros ya a los 5 minutos en los sectores donde estaban apoyados estos minerales aparecen manchas de color gris obscuro, las que se ennegrecen paulatinamente al ser expuestas a la luz.
4. Si hay alguno de los rarísimos sulfuros solubles en agua casi instantáneamente se desarrolla una mancha negra.
5. Pasadas algunas horas se ennegrece totalmente todo el papel fotográfico, pero este color final es diferente del originado por cloruros, algo azulado.

## 7 – BROMUROS, IODUROS Y YODATOS (1)

*Fundamento:* Los bromuros al ser tratados con ácido sulfúrico desprenden bromo que reacciona con fluoresceína formando tetrabromo-fluoresceína de color rosado. Los ioduros reaccionan con ácido sulfúrico liberando iodo, el que reacciona con fluoresceína dando tetraiodo-fluoresceína de color violeta rojizo. Los iodatos en medio ácido son reducidos por los iones sulfocianuro a iodo elemental, el que reacciona como se indicó en el párrafo anterior.

*Reactivos:* solución saturada de fluoresceína en alcohol etílico al 50% - ácido sulfúrico - ácido sulfúrico al 10% - sulfocianuro de potasio al 5%.

*Procedimiento:*

1. Poner un grano del mineral a investigar sobre un papel fotográfico embebido en la solución de fluoresceína y humedecerlo con unas gotas de ácido sulfúrico.
2. Si se trata de *bromuros* a los pocos minutos en el lugar de contacto se desarrolla un color rosado debido a bromo gaseoso. Si calentamos fuertemente el papel este color se mantiene
3. Si se trata de *ioduros* casi instantaneamente se desprende iodo gaseoso que mancha de azul obscuro el papel fotográfico. Este color desaparece al calentar fuertemente. El color azul obscuro puede aparecer en sectores aislados puntiformes, alargados o irregulares según el camino de salida del gas iodo.
4. Los *iodatos* también desprenden iodo gaseoso pero solo si previamente se humedecen con la solución al 5% de sulfocianuro de potasio y luego con ácido sulfúrico al 10%. Este ensayo también se realiza sobre papel fotográfico tratado con fluoresceína.
5. En el caso de que alguna de las reacciones originadas al acidificar los granos sea muy enérgica, conviene repetirla encerrando el grano humedecido con ácido sulfúrico en un papel fotográfico de mayor tamaño y apretando con los dedos durante unos 5 segundos, deteniendo luego la reacción lavando suavemente con agua corriente. Los nuevos productos coloreados pueden aparecer dentro del sector donde se produjo la reacción (que puede adoptar un color diferente) y/o exteriormente a él; frecuentemente los encierran discontinuamente

(1) Trabajo publicado en el II Congreso Ibero-Americano de Geología Económica - Buenos Aires 1975.

6. En muchos casos las reacciones señaladas son más aparentes si las efectuamos en un vaso de precipitado alto y de boca ancha, cubierto con el papel fotográfico. Este método también es útil para individualizar mejor sales con varios halógenos.
7. Teóricamente si se desprenden vapores de cloro pueden decolorar algo al papel fotográfico.

## 8 – CARBONATOS

*Fundamento:* La solución de carbonato de sodio porduce el viraje de la fenolftaleina a rojo. El dióxido de carbono transforma el carbonato en bicarbonato de sodio, decolorando la solución.

*Reactivos:* 1 cc de carbonato de sodio anhidro 0,53% más 2 cc de solución de fenolftaleina en alcohol etílico al 0,5% - ácido clorhídrico

*Procedimiento:*

1. Poner en un tubo de ensayo un grano del mineral a investigar, 1 cc de ácido clorhídrico y 6 cc de agua destilada. Taponar débilmente su boca con algodón o papel de filtro para evitar salpicaduras.
2. Sobre la boca del tubo de ensayo colocar un papel fotográfico previamente embebido en el reactivo carbonato de sodio-fenolftaleina (adopta un color rosado obscuro) y calentar
3. Si la muestra es un carbonato el papel se decolora inmediatamente.

## 9 – BICARBONATOS

*Fundamento:* Los bicarbonatos solubles no reaccionan con la fenolftaleina

*Reactivos:* solución de fenolftaleina en alcohol etílico al 0,5%

*Procedimiento:*

1. Si a 1 cc de la solución de un bicarbonato en agua se añade una gota de la solución de fenolftaleina se observa que se mantiene incolora.
2. La presencia de anhídrido carbónico se confirma siguiendo la técnica detallada para carbonatos.

*Observaciones:*

Los bicarbonatos naturales son solubles en agua.

## 10 – SILICE Y SILICATOS

*Fundamento:* El método se basa en la reducción del ácido sílico-molibdico por la bencidina formándose azul de molibdeno y un compuesto meroquinónico de oxidación de la bencidina , también azul.

*Reactivos:* ácido fluorhídrico - amoníaco

A. Disolver 5 g de molibdato de amonio en 100 ml de agua y verter esta solución en 35 ml de ácido nítrico.

B. Disolver 0,05 g de bencidina o de su clorhidrato en 10 ml de ácido acético glacial y diluir con agua destilada a 100 ml.

*Procedimiento:*

1. Poner un grano del mineral en un recipiente de polietileno y agregar ácido fluorhídrico, calentar con lámpara infrarroja o en un baño de arena muy suave hasta sequedad. Cuando secos los silicatos forman un sólido color crema a amarillento débil.
2. Humedecer con una cantidad suficiente del reactivo A
3. Sobre un papel fotográfico previamente embebido con el reactivo B poner unas gotas de la solución resultante del paso anterior, y someterlo a la acción de vapores de amoníaco.
4. Si el mineral posee sílico se origina una débil coloración azul.

*Observaciones:*

Este método se ensayó con hipersteno, berilo, lepidolita, turmalina, cuarzo, sillimanita, asbesto, zircón y topacio.

## 11 – NITRATOS

*Fundamento:* Los nitratos al ser reducidos por ebullición con polvo de zinc en presencia de un álcali, desprenden amoníaco.

*Reactivos:* zinc en polvo - 10 g de hidróxido de sodio y llevar a 100 cc con agua destilada - 1 g de nitrato mercurioso y llevar a 10 cc con agua destilada, agregar gotas de ácido nítrico para reducir la hidrólisis.

*Procedimiento:*

1. Disolver el mineral en la menor cantidad posible de agua
2. Añadir la solución de hidróxido de sodio
3. Llevar a ebullición para eliminar la posible existencia de sales de amonio y dejar enfriar.
4. Añadir polvo de zinc
5. Al hervir nuevamente el nitrato queda indicado si se desprende amoníaco, el que se reconoce por el olor o con un papel fotográfico impregnado con la solución de nitrato mercurioso, que de un color blanco se ennegrece.

*Observaciones:*

Todos los nitratos naturales sonsolubles en agua en frío.

## 12 – BORATOS

*Fundamento:* Hacemos uso de la volatilidad del fluoruro de boro y del ester metil bórico.

*Reactivos:* fluoruro de calcio - ácido sulfúrico - alcohol metílico.

*Procedimiento:*

1. Mezclar bien al mineral con fluoruro de calcio, ambos pulverizados y en iguales cantidades.
2. Agregar poco ácido sulfúrico y abundante alcohol metílico.
3. Ubicar esta mezcla en un tubo de ensayo con un tubo de desprendimiento y calentar.
4. Los vapores que se desprenden se acercan a un mechero encendido
5. Si el mineral es un borato la llama poseerá ahora netos bordes de color verde claro.

## 13 – FOSFATOS, SULFATOS, FLUORUROS Y ARSENIATOS(1)

*Fundamento:* La laca formada cuando se mezclan una sal de zirconilo con otra de alizarina es decolorada por los fosfatos, sulfatos, fluoruros y arseniatos, formando diferentes complejos estables.

*Reactivos:* cloruro de bario al 5% - molibdato de amonio al 5% - ácido nítrico circonilo-alizarina S:

A. Disolver 0,5 g de cloruro de circonilo en una mezcla de 25 ml de ácido clorhídrico con 25 ml de agua destilada; calentar suavemente para acelerar el proceso.

B. Disolver 0,1 g de alizarina S (ácido alizarinsulfónico-sal sódica; C.I. Mordant red S) en 50 ml de agua destilada; calentar algo para ayudar la disolución.

C. Mezclar 1 volúmen de A con 2 volúmenes de B.

*Reductor:* Mezclar 0,1 g de estaño metálico en polvo, 2 ml de ácido clorhídrico y una gota de sulfato de cobre cristalizado en solución acuosa al 4%; calentar suavemente hasta disolver y diluír con agua destilada hasta 10 ml. Este reactivo debe ser preparado diariamente.

*Procedimiento:*

1. Ubicar un grano del mineral a investigar sobre un papel fotográfico previamente teñido de rojo obscuro con el reactivo circonilo-alizarina S.
2. Presionar durante 15 minutos el grano contra el papel
3. Si están presentes algunos de los aniones enumerados el papel fotográfico rojo obscuro, en la zona de contacto, cambiará a algún color que puede ir del rosado al amarillo canario.
4. Casi las mismas conclusiones del punto anterior son aplicables si luego de sumergir el papel unos 15 minutos en el reactivo circonilo-alizarina S lo hundimos brevemente en una solución de cloruro de bario al 5% y por último nuevamente en el reactivo circonilo-alizarina S también unos instantes. La diferencia importante es que los *sulfatos* no decoloran la laca así tratada, y esta propiedad es la que nos permite su fácil identificación. Se ensayó con glauberita, baritina, celestina, yeso, antlerita, anglesita, alunita y thenardita.

   Los únicos sulfatos que pueden originar problemas por su insolubilidad son celestina, anglesita, yeso y especialmente baritina y para ellos se ideó la siguiente técnica. En un tubo de ensayo poner un pequeño grano del mineral a investigar con 2 ml de carbonato de sodio al 20% y calentar hasta sequedad; se añade 1 ml de agua destilada y ácido clorhídrico gota a gota hasta acidificar (o sea hasta que no haya más efervescencia de anhidrido carbónico); se extrae el mineral y se lo prensa unos 15 minutos dentro del papel fotográfico embebido en el reactivo circonilo-alizarina S preparado como se indicó pero diluído a 1:1 con ácido clorhídrico.

   Otra confirmación adicional es tomar la solución remanente del ataque anterior, ponerla en un tubode ensayo con 2 ml de agua destilada y añadir una gota de la laca diluída como se indicó; en otro tubo de ensayo se pone agua destilada hasta igualar a la cantidad de líquido del primer tubo y una gota de la laca diluída. A los 10 minutos se comparan ambos colores y se observa que aquel con sulfato netamente se decolora con respecto al tubo patrón.

(1) Trabajo publicado en el II Congreso Ibero-Americano de Geología Económica - Bs. As.

5. Si al sector decolorado de un papel fotográfico tratado le superponemos hasta cubrirlo unas pocas gotas de molibdato de amonio al 5% con gotas de ácido nítrico (20 ml de la solución de molibdato de amonio y 6 ml de ácido nítrico) y luego también unas pocas gotas del reductor, si hay *fosfatos* allí rápidamente aparece un color azul-negro que a veces puede difundirse algo si se ha empleado mucho reactivo. Este ensayo fue experimentado con fosforita, monazita, trifilita, apatita ígnea, piromorfita, ambligonita, vivianita, tornbernita y litiofilita que dieron un neto color amarillo, y lazulita, turquesa y xenotima que originaron un amarillo débil.
6. Los *arseniatos* son fácilmente identificados por medio del ensayo de Bettendorf. Humedeciendo con el reductor al 10% el sector decolorado del papel fotográfico tratado, a los pocos minutos (unos 10 minutos) comienza a desarrollarse en esa área un color castaño que con el tiempo se obscurece. Se experimentó con olivenita, eritrita y escorodita.

7. 7. Los *fluoruros* se reconocen pués decoloran al papel fotográfico con la triple inmersión (a diferencia de los sulfatos); no aparece una mancha obscura al tratarse los sectores decolorados con molibdato de amonio al 5% y reductor (a diferencia de los fosfatos) y no dan colores negros si aquellos sectores decolorados son tratados directamente con el reductor (diferencia con los arseniatos). Se ensayó con criolita y fluorita.

***Observaciones:***

La laca o reactivo circonilo-alizarina S es estable varios meses.

## 14 – CROMATOS Y DICROMATOS

***Fundamento:*** En medio neutro las sales de plata producen con los cromatos y dicromatos un precipitado variablemente rojo.

***Reactivos:*** ácido sulfúrico - acetato de sodio - solución al 5% de nitrato de plata.

***Procedimiento:***

1. Tratar una pequeña cantidad de mineral pulverizado con gotas de ácido sulfúrico, calentar y dejar enfriar.
2. Neutralizar con un gramo de acetato de sodio sólido.
3. Ubicar una gota de esta solución sobre un papel fotográfico previamente embebido con la solución de nitrato de plata.
4. Si el mineral es un cromato o dicromato inmediatamente aparece un fino precipitado color rojo parduzco de cromato de plata o de color pardo rojizo de dicromato de plata.

## 15 – VANADATOS

***Fundamento:*** Todos los vanadatos naturales se reducen fácilmente al ser calentados con ácido clorhídrico y desprenden cloro

***Reactivos:*** Acido clorhídrico - yoduro de potasio al 5%.

***Procedimiento:***

1. En un tubo de ensayo poner un poco del mineral pulverizado (tamaño de un grano de arroz) con 2 ml de ácido clorhídrico y calentar.

2. Tapar la boca del tubo de ensayo con un papel fotográfico previamente embebido con la solución de yoduro de potasio.
3. Si el mineral es un vanadato muy rápidamente se desprenden vapores de cloro que se reconocen por su olor y por obscurecer a un color pardo obscuro el papel fotográfico tratado.

*Observaciones:*

Algunos minerales de manganeso también dan esta reacción (psilomelano, manganita, hausmannita, pirolusita, braunita, franklinita, etc.) pero todos ellos son negros o de colores obscuros, rayas también negras u obscuras, y además suelen manchar de negro los dedos. Los pocos minerales de vanadio existentes por lo general son de colores más claros y vivos (amarillo, rojo, etc.) y sus rayas también son claras. La diferenciación entre ambos grupos es simple e inmediata.

El desprendimiento de yodo normalmente ya se produce en frío lentamente, calentando será rápido, abundante y espectacular.

Como algunos cromatos también pueden dar reacciones similares conviene investigar previamente este anión.

Se ensayó con vanadinita y carnotita.

## 16 – ANTIMONITOS Y ANTIMONIATOS

*Fundamento:* Una vez comprobado que el mineral no es un sulfato (ver punto 13), sulfuro o una sulfosal (ver punto 2) se tratará de identificar antimonio (ver más abajo). En caso afirmativo podría tratarse de antimonio nativo (determinable por sus propiedades físicas), de algún óxido, óxido múltiple, antimonito o antimoniato, lo cual puede corroborarse por la reacción del oxígeno ya indicada para óxidos (ver punto 5).

Posteriormente se ensaya niobio y tantalio (ver más abajo).

Si el mineral posee alguno de estos elementos queda señalada la presencia de estibio columbita o estibio tantalita, ya que ellos son los únicos óxidos múltiples descriptos con antimonio como componente esencial.

Si no posee niobio ni tantalio puede ser un óxido simple o algún antimonito o antimoniato natural. Para diferenciar estas dos últimas especies de los óxidos debe efectuarse la determinación química de algunos elementos constitutivos, siendo los más comunes el hierro, plomo, manganeso, calcio y sodio.

Si de lo anterior surge que solamente está formado por oxígeno y antimonio es evidente que se trata de un óxido, caso contrario al dar positiva la investigación de otros elementos se estaría en presencia de un antimonito o de un antimoniato natural.

a) Determinación de antimonio:

*Reactivos:* ácido clorhídrico - nitrito de sodio - urea - solución de 0,01 g de Rodamina B disuelta en 100 ml de agua destilada.

*Procedimiento:*

1. Calentar intensamente algunos minutos al mineral ubicado dentro de un tubo de ensayo de vidrio común, en posición horizontal
2. Si el mineral tiene antimonio se desprenderán humos blancos que depositarán un sublimado blanco contra las paredes.
3. Debe enfriarse bruscamente el fondo del tubo de ensayo sumergiéndolo en agua fría, así se resquebraja y se lo separa junto con los resíduos de la fusión, para que éstos no interfieran en las siguientes reacciones.

4. Enjuagar el resto del tubo de ensayo con ácido clorhídrico para disolver el sublimado blanco de sus paredes; se trabajará con esta solución.
5. Agregar una pizca de nitrito de sodio para oxidar y luego agregar una pizca de úrea, se observa un desprendimiento de nitrógeno gaseoso debido a la destrucción total del nitrito. Debe continuarse agregando úrea hasta que cese el desprendimiento gaseoso. Si la masa resultante tiene una consistencia muy espesa deberá diluírse con unas gotas de agua destilada. La solución resultante debe ser límpida.
6. Una gota de esta solución ubicada sobre un papel fotográfico previamente embebido con la solución de Rodamina B origina instantaneamente un color violeta o azul.

b) Determinación de niobio y tantalio:

*Reactivos:* pirosulfato de potasio - solución de 0,5 g de ácido tánico en 50 cc de agua destilada más 2,5 cc de ácido sulfúrico

*Procedimiento:*

1. Fundir el mineral pulverizado con 3 veces su peso de pirosulfato de potasio
2. Pulverizar el producto de la fusión, agregar la solución arriba descripta y calentar a ebullición.
3. Filtrar y observar el color del sólido retenido en el filtro, un color amarillo indica tantalio y un color naranja niobio; el color final dependerá de cual predomine.

## 17 – ARSENITOS

*Fundamento:* Los arsenitos con las sales de cobre en medio alcalino originan un precipitado verde claro y además decoloran a una solución de iodo en ioduro de potasio.

*Reactivos:* ácido clorhídrico - hidróxido de amonio.

*Solución de sulfato de cobre:* A unos granos de sulfato de cobre agregar una gota de detergente e hidróxido de amonio hasta que se disuelva la sal básica que se formó al comienzo (su color final es azul intenso).

*Solución de ioduro de potasio:* disolver 12,7 g de iodo en una solución de 20 g de ioduro de potasio en 30 ml de agua destilada y se diluye a un litro con agua destilada.

*Procedimiento:*

1. Atacar unos instantes a un grano del mineral a investigar (o disolverlo por completo y usar dos gotas en los pasos siguientes).
2. Ubicar la solución sobre un papel fotográfico embebido con la solución de sulfato de cobre; en el contacto aparece un típico color verde claro (verde de Scheele) de arsenito de cobre.
3. Si luego alcalinizamos con unas pocas gotas de hidróxido de amonio hasta que el color verde pase a azul, luego de unos pocos instantes vuelve progresivamente el verde, ahora más parejo e intenso y finalmente se observa un anillo azul rodeando el sector verde
5. Si se desea confirmar este ensayo puede oxidarse en frío la solución, transformándolo a arseniato con la solución de yoduro de potasio. Se observa que el yodo se decolora debido a la formación de los ácidos yodhídrico y arsénico.

## 18 – VOLFRAMATOS Y MOLIBDATOS

*Fundamento:* Los molibdatos son reducidos por el cloruro estannoso a azul de molibdeno y las soluciones ácidas producen una coloración roja con el sulfocianuro en presencia de cloruro estannoso. Los volframatos son reducidos por el cloruro estannoso a un óxido azul.

*Reactivos:* ácido sulfúrico.

*Reductor:* disolver 25 g de cloruro estannoso en 150 ml de ácido clorhídrico; calentar para facilitar la disolución y usar una vez enfriada. Se lo conserva en un frasco con tapa de vidrio agregándole algunas granallas de estaño metálico.

*Solución de tiocianato de potasio:* disolver en agua destilada 49 g de tiocianato de potasio y diluír a un litro también con agua destilada.

*Procedimiento:*

1. Calentar gradualmente al mineral sumergido en ácido sulfúrico y mantenerlo un minuto en el hervor. Algunos minerales como la volframita pueden disgregarse algo y colorear la solución.
2. Enjuagar suavemente la muestra en agua corriente.
3. Hacer un sandwich con el grano del mineral encerrado en un papel fotográfico previamente embebido con el reductor y mantenerlo allí durante un minuto ejerciendo alguna presión.
4. Los *molibdatos* originarán en el papel un sector verde obscuro rodeado por otros verde obscuro rodeado por otros verde claro y el grano se tiñe de azul. Si se desea comprobar este ensayo se humedecen estasr áreas con la solución de tiocianato de potasio y los colores verdes cambian instantaneamente a rojos muy obscuros. Esta determinación también puede hacerse sin necesidad de calentar al mineral con ácido sulfúrico, pero los colores que se obtienen son más débiles.
5. Los *volframatos* se tiñen de azul obscuro y el papel fotográfico, en los sectores en contacto, también toma algún color azul (aunque no tan intenso) - Si el volframato que se está investigando posee algo de molibdeno (lo que es común) dará color rojo obscuro con la solución de tiocianato de potasio.
6. Los granos teñidos a las pocas horas se destiñen a un color pardo verdoso, luego pasan a un amarillo verdoso.

## 19 – COMPUESTOS ORGANICOS

*Fundamentos:* El óxido cúprico oxida la materia orgánica produciendo dióxido de carbono.

*Reactivos:* ácido clorhídrico 1:1 - óxido cúprico - 1 cc de carbonato de sodio anhidro 0,53%

*Procedimiento:*

1. Atacar al mineral pulverizado con ácido clorhídrico 1:1, calentar y llevar a sequedad.
2. Mezclar el resíduo anterior con 4 ó 5 veces su peso de óxido cúprico y poner en un tubo de ensayo.

3. Cubrir la boca del tubo de ensayo con un papel fotográfico previamente embebido con la solución de carbonato de sodio y calentar.
4. Si la muestra que estamos investigando contiene materia orgánica el papel, que tenía un color rosado obscuro, se decolora inmediatamente.

## BIBLIOGRAFIA

1 – Charlot, G. (1963) – L'analyse qualitative et les reactions en solution – Ed. Masson et Cie. Paris.

2 – Guillot A., Beguinot J., Boncetta M., Rouquette C. et Sima A. (1964) – Mathods d'analyse quantitative apliqueés aux roches et aux prelenements de la prospection geochimique – Ed. B.R.G.M. – Paris.

3 – Marti F.B., Conde F.L. y Gimeno S.A. (1952) - Química Analítica Cualitativa – Ed. Paraninfo – Madrid.

4 – Palache C., Berman H. and Frondel C. (1966) – The System of Mineralogy of James Dwight Dana and Edward Salisbury Dana Yale University 1837 – 1892 – Ed. John Wiley & Sons, Inc. – New York London – Sydney.

5 – Smith, O.C. (1953) – Identification and qualitative chemical analysis of minerals – Ed. Van Nostrand Co Inc. – New Jersey.

6 – Treadwell F.P. (1944) - Tratado de Química Analítica - Ed. Marin - Madrid.

7 – Vogel, A.I. (1953) – Química Analítica Cualitativa – Ed. Kapelusz – Buenos Aires.

SERIE I. CIENCIAS, Nº 39 ISSN 0037-8437

# ESTUDIO DEL EQUILIBRIO CONFORMACIONAL Y REINTERPRETACION DE LOS ESPECTROS INFRARROJO Y RAMAN DEL CLORURO DE OXALILO

Por JORGE MEDRANO (1)

**RESUMEN**

Se examinan críticamente los resultados previos de la literatura acerca del equilibrio conformacional en la molécula de cloruro de oxalilo. Calculando la zona de influencia del efecto estérico y el potencial de interacción dipolar intramolecular, se fundamenta un equilibrio conformacional no contemplado antes. Finalmente, se calculan los niveles de energía de la rotación interna y el momento dipolar que determina el potencial calcu - lado, el que se compara con el valor medido; y se establece una reasignación de ciertas bandas en los espectros.

**SUMMARY**

Previous results in current literature about conformational equilibrium in oxalyl chloride molecule, are critically examined. By means of the calculation of the influence zone of the steric effect and of the intramolecular dipolar interaction potential, a new conformational equilibrium is set on grounds. Finally, the energy levels of internal rotation and the dipole moment determined by the former potential are calculated, and this one, compared with the measured value. Additionally it is established a new assignation of certain bands in the spectra.

## 1. PLANTEO DEL PROBLEMA

1.1. Confórmeros del cloruro de oxalilo y su actividad infrarroja y Raman.

En una publicación anterior[1] se informó acerca de la obtención e interpretación del espectro de absorción ultravioleta del cloruro de exalilo $(Cl\,C\,O)_2$. Se aceptaba entonces, que a temperatura ambiente y en el estado electrónico fundamental, coexistían dos confórmeros. Cabría en principio esperar obtener información más precisa sobre este punto, a partir de los espectros de absorción en el infrarrojo y de efecto Raman de la molécula. Sin embargo, los trabajos previos de interpretación de estos espectros discrepan fuertemente en cuanto a las conclusiones alcanzadas. Dichos trabajos son comentados críticamente, más adelante.

Este problema, no sólo tiene interés intrínseco, sino que puede proveer de nuevos argumentos para el análisis de los espectros de moléculas del tipo general (COX) (COX'). También, el análisis de tales moléculas permite verificar la validez del método de transferir las constantes de fuerza de Urey-Bradley, de molécula a molécula. Finalmente, los resultados pueden servir como elemento de comparación con los resultados de los cálculos cuánticos de la Teoría de Orbitales Moleculares, permitiendo verificar la aplicabilidad y el alcance de las distintas aproximaciones semi-empíricas. Al mismo tiempo, los resultados clásicos proveen

(1) En cumplimiento parcial de los requerimientos para obtener el título de Doctor en Física. Dirección actual: Departamento de Física, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Univ. de Buenos Aires.

de un marco de referencia para la interpretación de ciertos resultados cuánticos.

Las distancias interatómicas y ángulos en la molécula han sido muy precisamente determinados por difracción de electrones[2] y son: longitud C–C: 1,50 Å, longitud: C–Cl: 1,72Å, y longitud C–O: 1,20 Å. El ángulo C–C–O y el ángulo Cl–C–O valen ambos 123°. En ese trabajo no fue posible determinar un valor para el ángulo de torsión entre los dos planos Cl–C–O. En un trabajo más reciente, Groth y Hassel analizaron el espectro de difracción de rayos X del sólido cristalino, mostrando que la conformación es no necesariamente plana[3]. El momento dipolar del cloruro de oxalilo ha sido medido por Martin y Partington[4] en solución de benceno, obteniendo el valor de 0,92 D.

Descartando eventuales conformaciones asimétricas[4] queda por resolver estrictamente el problema de la isomería rotacional alrededor del enlace C–C: la conformación plana en sus dos formas isoméricas: cis y trans, y la forma alabeada, en la cual los planos definidos por los dos grupos Cl–C–0 forman un ángulo distinto de 0° y de 180°, y posiblemente próximo a 90° (figura 1).

Para estos tres rotámeros, se clasifican los 12 modos normales de vibración en las especies de simetría del grupo puntual respectivo; por los métodos habituales de teoría de grupos. El resultado se muestra en la Tabla 1, donde también se consigna la actividad infrarroja y Raman de cada especie de simetría y el estado de polarización de las transiciones Raman.

1.2. Resumen crítico de trabajos previos.

El primer informe comunicado, en la literatura, sobre los espectros infrarrojo y Raman del compuesto es el de Saksena y Kagarise[5]. El espectro Raman fue obtenido por estos autores a 0° y 85°C y también en fase sólida. El espectro IR se registró en fase líquida, en fase gaseosa a 15 y 150° y también en solución de benceno.

Las bandas informadas en el espectro Raman son 14, de las cuales tres son despolarizadas y el resto polarizadas, Cuatro de las bandas (175, 201, 519 y 533 $cm^{-1}$) aumentan su intensidad a la temperatura más alta; las demás la disminuyen. En el sólido, sólo se registraron las frecuencias 619, 1078 y 1778 $cm^{-1}$ y en este caso no se midió la polarización de las bandas. De éstas, la 1078 $cm^{-1}$ es prominente en el sólido, pero mucho menos intensa en el líquido. En el espectro IR aparece a 150° una banda en 1262 $cm^{-1}$ que no se notó a la temperatura más baja. También a 150°C aparecen resueltas las bandas 774, 781 y 795 $cm^{-1}$, que no se resuelven a 25° C.

Este trabajo de Saksena y Kagarise (SK) muestra claras evidencias de la coexistencia en las fases fluídas, de por lo menos dos confórmeros:

a) La clara variación de la intensidad de las bandas con la temperatura;

b) El gran número de bandas Raman, puesto que de existir sólo la forma trans, serían de esperar sólo seis de éstas (cf. tabla 1);

c) La forma trans sola, daría origen a sólo una banda Raman despolarizada, mientras que se observan por lo menos tres, seguramente despolarizadas y

d) Algunas frecuencias observadas en el espectro Raman coinciden bastante aproximadamente con otras IR, lo que no ocurriría con el rotámero trans solo.

A través de esta evidencia SK postulan la coexistencia de los confórmeros trans y cis. Sin embargo pueden señalarse algunas objeciones contra este punto de vista:

a) La forma alabeada es descartada por SK, básicamente por el hecho que el enlace C–C tiene la longitud de 1,50 Å, como ya se mencionó. Puesto que el enlace C–C con simple ligadura mide 1,54 Å, en el caso de la molécula estudiada, dicho enalce tiene "un cierto carácter de doble ligadura", lo que tendería a estabilizar la forma plana. El argumento no es válido, sin embargo, ya que en el presente caso cada átomo de carbono está unido a tres

vecinos, y no a cuatro; tiene sus orbitales hibridizados $sp^2$, y no $sp^3$, en cuyo caso la longitud normal del enlace es 1,49 Å. b) una mezcla de las formas trans y cis como sugieran SK requiere 8 líneas Raman despolarizadas (cf. tabla 1). En el trabajo por ellos informado se registraron sólo tres de dichas bandas.

En un nuevo informe, Ziomek et al. (ZMCD)[6] comunican una nueva medición de los espectros IR y Raman, aunque sólo a temperatura ambiente, y objetando en varios aspectos a SK llevan a cabo un análisis de coordenadas normales para los confórmeros cis y trans usando un campo modificado de fuerzas de valencia y constantes de fuerza iniciales transferidas del fosgeno y del etano. Muestran así que las frecuencias calculadas para el isómero trans coinciden mejor con las medidas que las calculadas para el isómero cis. Sin embargo, al pretender asignar todas las bandas observadas al confórmero trans transgreden seriamente las reglas de selección, y elementales predicciones sobre intensidades relativas.

Estos puntos ya fueron recalcados en una nueva publicación de Saksena, Kagarise y Rank[7] en respuesta a la de ZMCD, donde también dan detalle del método experimental usado, dejando pocas dudas de su absoluta corrección. ZMCD dan como argumento para descartar la forma alabeada, no sólo el acortamiento ya mencionado del enlace C–C respecto de los 1,54 Å, sino además que "una consideración de la interacción dipolar y del impedimento estérico indican que la conformación debe ser, no sólo plana sino también trans". Se mostrará más adelante en este trabajo, que estas consideraciones de ZMCD son completamente erróneas.

Nueva evidencia agrega Kagarise de la existencia de más de un confórmero[8] informando el espectro IR del compuesto en fase líquida y sólida. Muestra así que ciertas bandas observables en el líquido están ausentes en el sólido.

En una nueva publicación, Saksena y Jauhri[9] vuelven a comentar el espectro U.V. obtenido por Sidman (ya discutido en una publicación anterior), atribuyendo las bandas observadas a las formas cis y trans, en vez de a la trans solamente. Sin embargo, adjudican las progresiones de bandas más intensas a la forma cis, lo que es difícil de conciliar con una mayor estabilidad del confórmero trans de 2,8 Kcal/mol, que ellos sostienen.

Por otra parte, Hencher y King[10] logran asignar otra vez todas las bandas a la forma trans sola, sin transgredir las reglas de selección como ZMCD, pero nuevamente dejan sin explicar las variaciones con las temperatura observada en los espectros.

Un trabajo reciente sobre el tema es el de Durig y Hanum[11], quienes volvieron a medir los espectros IR y Raman en las fases gaseosa, líquida y sólida, con particular énfasis en esta última. También estos autores se inclinan por la teoría de los dos confórmeros.

Admiten la imposibilidad de discriminar la planaridad o falta de ella, de la molécula en el estado cristalino, mediante técnicas espectroscópicas de IR y Raman. Así pues, "por simplicidad" admiten que en el sólido se presenta el isómero trans y que éste coexiste con el cis en las fases fluídas.

Sobre esta base logran asignar casi todas las bandas observadas. Agregan que "con fundamentos teóricos", el isómero cis es más favorecido que el "gauche" (o alabeado). Lamentablemente estos autores no mencionan cuáles son los fundamentos teóricos esgrimidos en favor de tal afirmación.

El autor del presente trabajo discrepa con aquellos autores que han intentado asignar todas las bandas observadas a una sola forma isomérica: la trans. Es difícil pasar por alto toda la evidencia acumulada sobre la coexistencia de más de una forma isomérica (posiblemente dos) que proviene de distintas fuentes de datos experimentales. Inclusive no se ve cómo sería posible conciliar el valor medido del momento dipolar con un potencial para la torsión, con sólo un mínimo en la conformación trans. Este punto es tratado en detalle más adelante.

Es difícil que nuevas mediciones de los espectros, arrojen nueva luz sobre el problema,

Más aún, no parece posible que los espectros IR y Raman puedan por sí mismos discriminar unívocamente cuál o cuáles son los rotámeros estables que coexiten a temperatura ambiente. Puesto que los autores anteriormente citados han soslayado aspectos relevantes para el análisis teórico del problema, éstos se detallan a continuación.
Cabe consignar por último que cálculos cuánticos sobre la base de la Teoría de Orbitales Moleculares están siendo desarrollados en este Laboratorio de Espectroscopía Molecular, y serán informados en el futuro.

## 2. DISCUSION ANALITICA.

2.1. Cálculo de la zona de influencia del efecto estérico. El efecto de repulsión estérica es muy sensible a variaciones de la distancia interatómica. Por ejemplo, en el $Cl_3$C-C $Cl_3$, la rotación interna está muy considerablmente impedida, por una barrera de alrededor de 10 Kcal/mol, mientras que en el $Cl_3$ Si-Si $Cl_3$ la rotación interna es prácticamente lkbre. En la conformación eclipsada del $Cl_3$ C-C $Cl_3$, donde se produce el máximo del potencial para la rotación interna, la distancia entre dos átomos de Cl pertenecientes a distintos grupos $Cl_3$ C es de 2,72 Å; en cambio en el $Cl_3$ Si-Si $Cl_3$ Si-Si $Cl_3$ esta distancia es de 3,20 Å. Así pues, la repulsión estérica entre átomos de Cl se anula en cuanto la distancia entre ambos es mayor que 3,2 Å.
La repulsión estérica entre los átomos de oxígeno será siempre mucho menos importante, pues éstos son bastante menos voluminosos. Así pues, se plantea hallar la distancia entre los dos átomos de Cl, como función del ángulo de la rotación interna, en la molécula de cloruro de oxalilo.
La geometría del problema se puede ilustrar con la figura 2. En ésta, $c_o$ representa la distancia entre los dos átomos de carbono y, a y b la distancia entre éstos y los respectivos átomos de Cl. Naturalmente en este caso a = b = 1,72 Å. En la figura 2, $\theta_1$ y $\theta_2$ son los dos ángulos C-C-Cl, y entonces $\theta_1 = \theta_2 = \theta = 114°$.
El ángulo $\phi$ representará ahora el ángulo en que están rotados los enlaces C-Cl, uno respecto del otro, o sea será $\phi = 0$ en la posición cis. La distancia r será entonces la distancia entre los dos átomos de Cl y resulta:

$$r^2 = K' + B' \cos\phi \qquad (1)$$

donde

$$K' = c_o^2 + 2a^2 (1+\cos^2\theta) - 4\, c_o a \cos\theta \qquad (2)$$

$$B' = -2a^2 \operatorname{sen}^2 \theta \qquad (3)$$

Reemplazando valores numéricos en (2) y (3) y llevando éstas a la (1)

$$r^2 = (13{,}34 - 4{,}94 \cos\theta)\ \text{Å}^2 \qquad (4)$$

Podemos ahora calcular hasta dónde se extiende el efecto de la repulsión estérica, poniendo en la (4) r = 3,20 Å y despejando el $\phi_{lim}$ correspondiente. Se obtiene así $\phi_{lim} = 51°$. Salvo entonces en la zona que se extiende hasta unos 50° a ambos lados de la posición cis, el potencial para la rotación interna estará determinado predominantemente por la interacción dipolar intramolecular. Y los mínimos de ésta, en la zona donde el efecto estérico no influye determinarán las conformaciones más estables de la molécula en lo que a la rotación interna se refiere.

2.2. Cálculo de la interacción dipolar intramolecular.
La geometría del problema queda otra vez ilustrada por la figura 2.
En ésta, ahora $C_1$ y $C_2$ representan los núcleos de los dos átomos de carbono y P y Q los pun-

tos donde se considera que están ubicados sendos dipolos puntuales de momentos $\mu_1$ y $\mu_2$ respectivamente.

Consideraremos momentáneamente sólo dos dipolos en interacción. En la figura 2, PQ = = r ($\phi$) es la distancia entre los dos dipolos. Los ángulos $\theta_1$ y $\theta_2$ son los ángulos entre la direcciones de los dipolos $\mu_1$ y $\mu_2$, respectivamente, y el eje $C_1-C_2$, y a y b son las distancias desde los dipolos hasta sus respectivos carbonos. Finalmente $\phi$ es el ángulo entre las proyecciones de los dipolos sobre un plano perpendicular al eje $C_1-C_2$. Adoptaremos en este cálculo $\phi = 0$ en la posición trans.

Trataremos el problema así planteado en el caso general $a \neq b$, $\theta_1 \neq \theta_2$ y $\mu_1 \neq \mu_2$. La expresión para la energía potencial mutua de dos dipolos $\mu_1$ y $\mu_2$ es:

$$U_{1,2} = \frac{\mu_1 \mu_2}{r^3} (\cos \chi - 3 \cos \alpha_1 \cos \alpha_2) \quad (5)$$

donde $\chi$ es el ángulo entre los dipolos y $\alpha_1$ y $\alpha_2$ son los ángulos entre éstos y la línea PQ que los une. El problema es ahora obtener una expresión para $U_{1,2}$ en términos de la variable $\phi$ y los parámetros a, b, $c_o$, $\theta_1$ y $\theta_2$. El resultado es:

$$U_{1,2} = \frac{\mu_1 \mu_1}{(K + B \cos \phi)^{5/2}} (D_o + D_1 \cos \phi + D_2 \cos^2 \phi) \quad (6)$$

donde es

$$K = a^2 + b^2 + c_o^2 - 2c_o (a \cos \theta_1 + b \cos \theta_2) + 2a b \cos \theta_1 \cos \theta_2 .$$

$$B = -2 a b \operatorname{sen} \theta_1 \operatorname{sen} \theta_2$$

$$D_o = ab (3 \cos^2 \theta_1 \cos^2 \theta_2) + 2 \cos \theta_1 \cos \theta_2 (c_o^2 + a^2 + b^2) - c_o [a \cos \theta_2 (\cos^2 \theta_1 + 3) + b \cos \theta_1 (\cos^2 \theta + 3)]$$

$$D_1 = \operatorname{sen} \theta_1 \operatorname{sen} \theta_2 [-2 (a^2 + b^2) + c_o^2 - 2 a b \cos \theta_1 \cos \theta_2 + (a \cos \theta_1 + b \cos \theta_2) c_o]$$

$$D_2 = ab \operatorname{sen}^2 \theta_1 \operatorname{sen}^2 \theta_2 .$$

Falta considerar que en la molécula de cloruro de oxalilo hay cuatro uniones con momento dipolar: las dos uniones C–0 y las dos uniones C–C1. Por lo tanto, habrá cuatro contribuciones de la forma de la (6) a la energía potencial total, con sus correspondientes relaciones de fase. Resulta así para la energía potencial total U.

$$U = 2U_{o\text{-}cl} (\phi) + U_{o\text{-}o} (180° - \phi) + U_{cl\text{-}cl} (180° + \phi) = 2U_1 + U_2 + U_3 \quad (7)$$

Los valores de los momentos dipolares de unión son conocidos y se hallan tabulados. Estos son:

$\mu_{c\text{-}o} = 2{,}4$ D $\qquad \mu_{c\text{-}cl} = 1{,}56$ D.

Sólo en el caso de una fuerte delocalización de los orbitales atómicos en la molécula, cabría esperar desviaciones importantes de estos valores; pero éste no parece, en principio, ser el caso. De todas formas el punto queda sujeto a ulterior verificación, que puede lograrse mediante la concordancia entre la predicción de este modelo para el momento dipolar total de la molécula con el valor medido (lo que se hace más adelante); o en otro nivel, por comparación con los resultados de los cálculos efectuados mediante la Teoría de Orbitales Moleculares.

En cuanto a la ubicación de los dipolos sobre las líneas de unión entre los átomos, se tomó:

$d\,(\mu_{c-o}) = 1{,}13$ Å $\qquad$ $d\,(\mu_{c\text{-}cl}) = 1{,}62$ Å

Estos valores son aproximadamente 7/8 de las respectivas distancias interatómicas y son los utilizados por Eucken y Meyer, entre otros muchos autores. Con todo, por ser éstos los valores relativamente más inciertos, los cálculos fueron repetidos modificando estas distancias, como se detalla más adelante.
Con esto están dados todos los valores necesarios para el cálculo de U según la (7).

El gráfico de U como función de $\phi$ se muestra en la figura 3, y confirma los comentarios hechos precedentemente, acerca de que no se debía rechazar el rotámero alabeado, sin hacer el análisis que se acaba de mostrar.
En efecto, la función U muestra dos mínimos ubicados simétricamente respecto del origen, a ± 83°.
En el origen mismo, (conformación trans) la función está a $5{,}235 \times 10^{-14}$ erg por encima de dichos mínimos. O sea que según este modelo, el rotámero trans no es el más estable. En cambio, sí es la más alta en energía la forma cis, aún considerando sólo el efecto de la interacción dipolar. Debe recordarse que en esta conformación, se hace importante la repulsión estérica, la que contribuye a elevar aún más la energía de la conformación cis y la de las inmediatamente próximas a ella.
En conclusión, puesto que la diferencia de energía entre el rotámero trans y el que corresponde al mínimo del potencial es del orden de kT, a temperatura ambiente, coexistirán ambos rotámeros según este modelo.
Además, la población de los niveles con energías mayores que el máximo, correspondiente a la posición cis, debe ser pequeña, salvo a temperaturas altas. Sobre la base de estos resultados, se hace necesario entonces asignar las bandas de IR y Raman observadas e informadas en los trabajos ya citados, a los confórmeros alabeado y trans. Una asignación parcial sobre estas pautas se da más adelante.
El cálculo de U fue repetido eligiendo otros valores de las distancias de los dipolos a los átomos de carbono. Se encontró así que la forma general de la curva no varía, aunque se modifican en cierta medida los valores de las alturas de las barreras de potencial, y en un caso, la posición del mínimo.

a) Manteniendo $d(\mu_{c\text{-}cl}) = 1{,}62$ Å, pero tomando $d(\mu_{c\text{-}o}) = 0{,}8$ Å se obtuvieron los resultados numéricos cuya representación gráfica es la figura 4.

b) Análogamente, pero manteniendo $d(\mu_{c\text{-}o}) = 1{,}13$ Å y adoptando $d\,(\mu_{c\text{-}cl}) = 0{,}77$ Å se obtuvieron los resultados que se ilustran en el gráfico de la figura 5.

Las variaciones de los parámetros mencionados, se tomaron de intento grandes, para estudiar su efecto sobre la forma de la curva. Más adelante se da un criterio de confiabilidad para estos juegos de valores.
La intención de la discusión precedente es la de aportar nuevos elementos de juicio, y por ende, una posibilidad no contemplada antes en el análisis conformacional de la molécula. El modelo propuesto mantendrá su vigencia, en tanto no esté en contradicción con los datos experimentales conocidos o por conocer, acerca de la molécula.

2.3. Cálculo de los niveles de energía de la rotación interna.
La ecuación de Schrödinger para el movimiento de torsión es

$$\frac{d^2\,\psi}{d\,\phi^2} + \frac{2\,I}{\hbar^2}\,(E - U) = 0 \qquad (8)$$

donde $\psi$ es la función de onda del sistema, para el movimiento de torsión, I es el momento de inercia reducido de uno cualquiera de los grupos rotantes respecto del eje C–C, independiente del ángulo $\phi$, E es la energía total intramolecular debida a la rotación interna y U es el potencial $U(\phi)$ para dicho movimiento. Así planteado el problema, la solución de la ecuación (7) con el potencial $U(\phi)$ deducido (6) es imposible, por lo menos en forma analítica. No obstante, puede obtenerse una idea bastante aproximada de la ubicación de los niveles de energía si se resuelve la (8) con un potencial aproximante en forma de pozos rectangulares, como muestra la figura 3, que analíticamente se expresa:

$$\begin{aligned} U &= V_1 = 5.235 \cdot 10^{-14} \text{ erg en } -\phi_1 \leqslant \phi \leqslant \phi_1 \text{ (zona I)} \\ U &= 0 \text{ en } -\phi_2 \leqslant \phi \leqslant -\phi_1 \text{ (zona II')} \text{ y en } \phi_1 \leqslant \phi \leqslant \phi_2 \text{ (zona II)} \\ U &= V_2 = 8{,}872 \cdot 10^{-14} \text{ erg en } -\pi \leqslant \phi \leqslant \phi_2 \text{ (zona III') y } \phi_2 \leqslant \phi \leqslant \pi \text{ (zona III)} \end{aligned} \quad (9)$$

donde, como se muestra en la figura 3 es $\phi_1 = 37°30'$ y $\phi_2 = 135°$. Puesto que el potencial es de paridad definida, habrá dos tipos de soluciones: simétricas y antisimétricas. Además, las soluciones deben ser contínuas y de derivada contínua en cada discontinuidad del potencial. Y, como la solución debe estar unívocamente determinada para cada $\phi$, debe ser contínua y de derivada contínua en $+\pi$ y $-\pi$. Así pues, la solución resulta de la forma:

a) Solución simétrica

$$\psi_s = \begin{cases} \psi_I^s = A \operatorname{Ch} \kappa \phi \\ \psi_{II}^s = B \cos k(\phi - \alpha) \quad \psi_{II'}^s = B \cos k(\phi + \alpha) \\ \psi_{III}^s = C \operatorname{Ch} \kappa (\pi - \phi) \quad \psi_{III'}^s = C \operatorname{Ch} \kappa' (\pi + \phi) \end{cases} \quad (10)$$

b) Solución antisimétrica.

$$\psi_a = \begin{cases} \psi_I^a = D \operatorname{Sh} \kappa \phi \\ \psi_{II}^a = E \operatorname{sen} k(\phi - \beta) \quad \psi_{II'}^a = E \operatorname{sen} k(\phi + \beta) \\ \psi_{III}^a = F \operatorname{Sh} \kappa' (\pi - \phi) \quad \psi_{III'}^a = -F \operatorname{Sh} \kappa' (\pi + \phi) \end{cases} \quad (11)$$

donde los subíndices indican en cada caso la zona donde la solución es válida, y:

$$k^2 = \frac{2\,I}{\hbar^2} E \quad (12)$$

$$\kappa^2 = \frac{2\,I}{\hbar^2} (V_1 - E) \quad (13)$$

$$\kappa'^2 = \frac{2\,I}{\hbar^2} (V_2 - E) \quad (14)$$

Naturalmente, la solución dada por las (10) y (11) es válida sólo en el rango de energías $0 < E \leqslant V_1$.

Los autovalores de la energía surgen al imponer las condiciones de empalme de las soluciones en los puntos de discontinuidad del potencial:

a) Para la solución simétrica

$$k \operatorname{tg} (\phi_1 - \alpha) = \kappa' \operatorname{Th} \kappa \phi_1 \tag{15}$$

$$k \operatorname{tg} k (\phi_2 - \alpha) = \kappa' \operatorname{Th} \kappa' (\pi - \phi_2) \tag{16}$$

La simetría de las soluciones garantiza que, si se cumplen las condiciones de empalme en $\phi_1$ y en $\phi_2$, también se cumplen en $-\phi_1$ y en $-\phi_2$. Las ecuaciones (15) y (16) constituyen un sistema en las dos incógnitas E (a través de k, K y K') y la fase constante $\alpha$.

b) Para la solución antisimétrica.

$$\kappa \operatorname{tg} k (\phi_1 - \beta) = k \operatorname{Th} \kappa \phi_1 \tag{17}$$

$$\kappa \operatorname{tg} k (\phi_2 - \beta) = k \operatorname{Th} \kappa' (\pi - \phi_2) \tag{18}$$

que a su vez son ecuaciones en las incógnitas E y $\beta$.
Estudiaremos primero los niveles de energía correspondientes a la solución simétrica. Eliminando a $\alpha$ de las (15) y (16) se obtiene:

$$\frac{\operatorname{tg} k(\phi_2 - \phi_1) - (\kappa/k)\operatorname{Th} \kappa \phi_1}{1 + (\kappa/k)\operatorname{tg} k(\phi_2 - \phi_1)\operatorname{Th} \kappa \phi_1} = \frac{\kappa'}{k} \operatorname{Th} \kappa' (\pi - \phi_2) \tag{19}$$

Esta ecuación se simplifica considerablemente si se nota que $\kappa' (\pi - \phi_2) \gg 1$ en todoel rango $0 < E < V_1$ y también $\kappa \phi_1 \gg 1$ en casi todo ese mismo rango. Esta última condición pudiera no cumplirse sólo para el nivel más próximo a $V_1$. Pero, en general, bajo las antedichas suposiciones, puede aproximarse.

$$\operatorname{Th} \kappa \phi_1 = \operatorname{Th} \kappa' (\pi - \phi_2) = 1 \tag{20}$$

por lo menos en orden cero. Más adelante trataremos el efecto de la corrección de primer orden en la aproximación para $\operatorname{Th} \kappa \phi_1$. Utilizando la (20), la (19) resulta en:

$$\operatorname{tg} k (\phi_2 - \phi_1) = \frac{k (\kappa + \kappa')}{k^2 - \kappa\kappa'} \tag{21}$$

O, definiendo

$$x = k(\phi_2 - \phi_1)$$

$$C = \frac{2 I}{\hbar^2} V_2 (\phi_2 - \phi_1)^2$$

$$D = \frac{2 I}{\hbar^2} V_1 (\phi_2 - \phi_1)^2$$

La ecuación (21) se puede escribir

$$\operatorname{tg} x = \frac{x ( \sqrt{C - x^2} + \sqrt{D - x^2} )}{x^2 - \sqrt{(C - x^2)(D - x^2)}} \tag{22}$$

debiendo ser $0 < x \leqslant D$, como consecuencia de que $0 < E \leqslant V_1$
La (22) es susceptible de una solución numérica. La tabla 2 contiene los resultados obtenidos: el orden de los niveles, los autovalores de x obtenidos y los correspondientes autovalores de k y de E.
Nótese que debe despreciarse la raíz espúrea de (22), x = 0, por estar en contradicción con el principio de incerteza.
En la aproximación de orden cero que hemos desarrollado hasta aquí, las condiciones de empalme para la solución antisimétrica, conducen por un razonamiento análogo, a la misma ecuación (21), obtenida para la solución simétrica. En esta aproximación por lo tanto, cada nivel de energía está doblemente degenerado. Esta degeneración deja de existir en una aproximación de primer orden para Th K $\phi_1$ es decir, adoptando:

$$\text{Th } \kappa' (\pi - \phi_2) = 1$$

como antes, pero

$$\text{Th } \kappa \ \phi_1 = 1 - 2 \ e^{-2 \kappa \phi_1}$$

Ha sido mostrado en un estudio anterior[12)] que esta última da como resultado que, cada nivel de los anteriores se desdobla en dos, de los cuales el de menor energía corresponde a la solución simétrica.
La separación entre ambos depende de la energía, pero el desdoblamiento $\Delta E$ es siempre mucho menor que la energía misma. Por ejemplo, para

$$E = (9/10) \ V_1 \ \text{ resulta } (\Delta \ E/E) \sim 10^{-7}.$$

Queda entonces justificado el uso de la aproximación de orden cero.

2.4. Cálculo del momento dipolar de la molécula.
Llamemos $\mu_1$ al momento dipolar de la unión C–0 y $\theta_1$ al ángulo que forma la dirección del dipolo, colocado a lo largo del enlace, con el eje C–C.
Sean $\mu_2$ y $\theta_2$ los correspondientes valores para el momento dipolar de la unión C–Cl y su ángulo con el eje C–C. Entonces

$$m^2 = 2(\mu_1 \ \text{sen} \ \theta_1 - \mu_2 \ \text{sen} \ \theta_2)^2 \ (1 - \cos \phi) \tag{23}$$

Ahora, el momento dipolar cuadrático medio viene dado por:

$$< m^2 (\phi) > = M^2 = \frac{\int_{-\pi}^{\pi} m^2 (\phi) \exp [-U (\phi)/kT] \, d\phi}{\int_{-\pi}^{\pi} \exp [-U (\phi)/kT] \, d\phi} \tag{24}$$

donde k es la constante de Boltzmann y T la temperatura. Reemplazando la expresión del potencial aproximante (9) para $U(\phi)$ y la (23), en la (24), se llega a

$$M^2 = 2 \ (\mu_1 \ \text{sen} \ \theta_1 - \mu_2 \ \text{sen} \ \theta_2)^2 \left[ 1 - \frac{e^{-V_1/kT} \text{sen} \ \phi_1 - e^{-V_2/kT} \text{sen} \ \phi_2 - (\text{sen} \ \phi_1 - \text{sen} \ \phi_2)}{\phi_1 e^{-V_1/kT} + (\pi - \phi_2) \ e^{-V_2/kT} - (\phi_1 - \phi_2)} \right] \tag{25}$$

De la (25) se pueden obtener los valores límites de $M^2$ cuando T tiende a 0° y a infinito.

$$M^2_{T \to 0} = 2\,(\mu_1 \text{ sen } \theta_1 - \mu_2 \text{ sen } \theta_2)^2 \frac{\text{sen } \phi_2 - \text{sen } \phi_1}{\phi_2 - \phi_1} \qquad (26)$$

$$M^2_{T \to \infty} = 2\,(\mu_1 \text{ sen } \theta_1 - \mu_2 \text{ sen } \theta_2)^2 \qquad (27)$$

Reemplazando valores numéricos en la (25), se obtiene para T = 300°K.

$$M_{300} = 0{,}791 \text{ D}$$

La concordancia con el valor medido 0,92 D, es notable; siendo la diferencia porcentual entre ambos valores del 14%. Es de señalar también que además de las aproximaciones mencionadas y de no haber incluído el efecto de repulsión estérica en el cálculo que condujo a la expresión del potencial (6), se han dejado de lado otros efectos cuya influencia se supone despreciable.

Estos son: a) los efectos inductivos mutuos de los dipolos; b) el efecto de la fuerza centrífuga debida a la oscilación alrededor del eje C–C y c) las interacciones cuadrupolares.

Con todo, el valor obtenido para $M_{300}$ constituye un sólido argumento en favor de la corrección de la forma general de la curva de potencial. De la (26) se puede obtener el valor del momento dipolar que es de esperar para el compuesto en estado sólido, a muy baja temperatura.

Este es $M_0$ = 0,807 D. Y, de la (27) se obtiene el valor cuando $T \to \infty$, lo que coincide con el límite en $V_1$, $V_2 \to 0$. Este sería entonces el valor de M correspondiente a la rotación interna libre en la molécula, y es $M_\infty$ = 0,831 D.

Si se reemplazan en cambio en la (25) los valores de $V_1$, $V_2$, $\phi_1$ y $\phi_2$ que se obtienen utilizando

$$d(\mu_{c\text{-}o}) = 0{,}8 \text{ Å y d } (\mu_{c\text{-}cl}) = 1{,}62 \text{ Å (cf. figura 4)}$$

se llega a $M_{300}$ = 0,711 D; o sea un valor más alejado del valor experimental que el obtenido anteriormente.

Y, si se reemplazan en la (25) los valores de $V_1$, $V_2$, $\phi_1$ y $\phi_2$ que se obtienen de utilizar $d(\mu_{c\text{-}o})$ = 1,13 Å y $d(\mu_{c\text{-}cl})$ = 0,77 Å (cf. figura 5), se llega a $M_{300}$ = 0,796 D; valor que es casi idéntico al obtenido en el primer caso. El valor de M resulta pues casi insensible a variaciones en el valor de $d(\mu_{c\text{-}cl})$.

También se calculó numéricamente el valor de M utilizando la expresión exacta (7) para U ($\phi$). Utilizando los valores de U ($\phi$) de la Fig. 3, se obtiene $M_{300}$ = 0,778 D, y también M (T = 1°K) = 0,785 D y M (T = 800 K°) = 0,804 D.

Estos valores discrepan muy poco de los obtenidos con el correspondiente potencial aproximadamente.

Las discrepancias son del 1,6%; 2,7% y 3,2% respectivamente.

Cabe entonces esperar que los niveles de energía tengan una precisión comparable.

Cabe señalar que, a título de ensayo, se calculó el momento dipolar que correspondería a un potencial del tipo $U(\phi) = U_0\ (1 - \cos \phi)$. Este sería el correspondiente al caso en que la forma trans fuera la más estable, con una diferencia de energía $2U_0$ respecto del rotámero cis, y sin existencia de confórmero alabeado. Tomando para $2U_0 = \Delta H$ el valor obtenido por Durig y Hanum[11] sobre la base de la variación de la intensidad de las bandas Raman con la temperatura, 2,2 Kcal/mol, se obtiene $M_{300}$ = 0,477 D, valor considerablemente más alejado del experimental que los anteriores.

## 3. REINTERPRETACION DE LOS ESPECTROS INFRARROJO Y RAMAN'

El espectro ultravioleta del cloruro de oxalilo ya fue analizado en una publicación anterior, donde se mostró que era posible dar cuenta de todas sus características, admitiendo que a temperatura ambiente coexistían dos confórmeros. De acuerdo al presente análisis, estos serían el alabeado y el trans. También los espectros infrarrojo y Raman del compuesto pueden analizarse de acuerdo con los resultados de la presente discusión. En efecto, es posible asignar las bandas cuya intensidad disminuye con la temperatura, al confórmero alabeado, de simetría $C_2$; y aquellas cuya intensidad aumenta con la temperatura, al confórmero trans, de simetría $C_{2h}$. Se nota en los espectros Raman e IR informados en la literatura citada, que las bandas que subsisten en el estado sólido, son justamente aquéllas cuya intensidad disminuye al crecer la temperatura. La -única excepción a esta regla sería la banda en 795 $cm^{-1}$ en el espectro IR (809 $cm^{-1}$ en el espectro Raman) que aparentemente crecería algo con la temperatura. Este comportamiento no es sin embargo completamente seguro, según los mismos autores que lo informan[5)], y además no se repite en la banda Raman a 809 $cm^{-1}$.

La tabla 3 muestra una asignación tentativa de las principales bandas Raman, hecha sobre la base de su comportamiento con la temperatura y su estado de polarización.

La tabla 4 muestra la asignación de algunas bandas del espectro IR, hecha también sobre la base del comportamiento con la temperatura.

Esta asignación de bandas, obviamente no es completa, ni es necesariamente definitiva, pero es perfectamente consistente con todos los hechos experimentales observados en los espectros, y con los resultados del presente análisis. El modelo aquí propuesto permitió adicionalmente predecir mucho mejor el valor medido del momento dipolar, aspecto éste no contemplado en los trabajos previos ya citados.

## 4. AGRADECIMIENTO

El autor se complace en reconocer el apoyo y estímulo brindado por el Dr. José F. Westerkamp a este trabajo, como asimismo su gentileza al leer críticamente el manuscrito final. Asimismo, el autor desea dejar expresa constancia de su agradecimiento al Dr. Valdemar Kowalewski por haber facilitado generosamente la computadora Nicolet NIC 80 del Laboratorio de Resonancia Magnética Nuclear, con la cual se procesó el programa del método numérico para hallar las raíces de la ecuación trascendente (22) del texto.

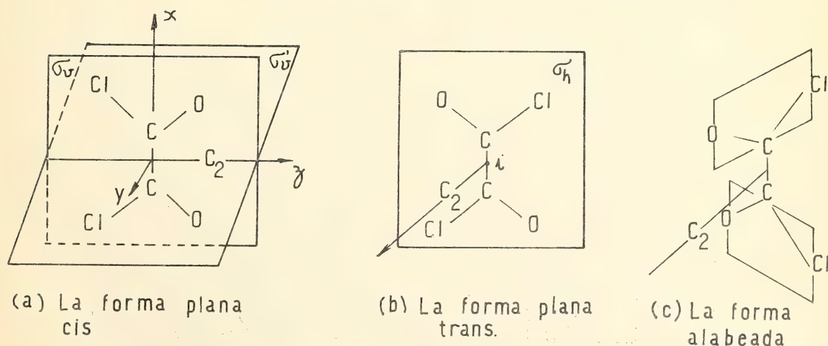



Fig. 1. – Posibles formas isoméricas del cloruro de oxalilo.

Fig. 2. – La geometría del problema del cálculo de la interacción dipolar.

Fig. 3. – Energía de la interacción diplar como función del ángulo de rotación interna, para $d(\mu_{c\text{-}o}) = 1{,}13$ Å; $d(\mu_{c\text{-}cl}) = 1{,}62$ Å.

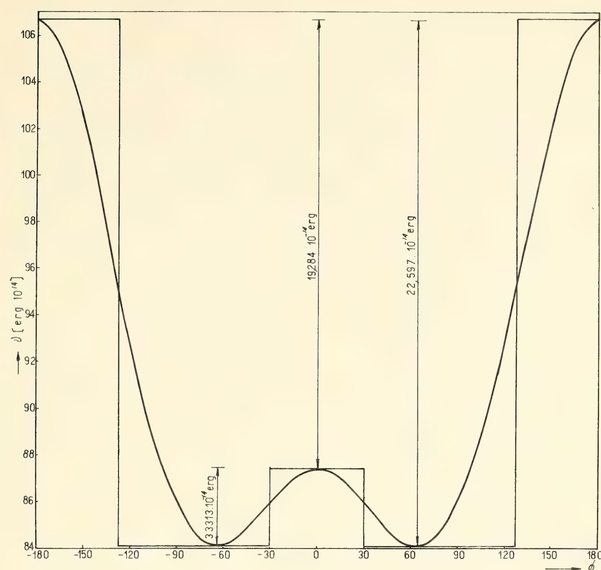



Fig. 4. – Energía de la interacción diplar como función del ángulo de rotación interna para d($\mu_{c\text{-}o}$) = 0,8 Å; d ($\mu_{c\text{-}cl}$) = 1,62 Å

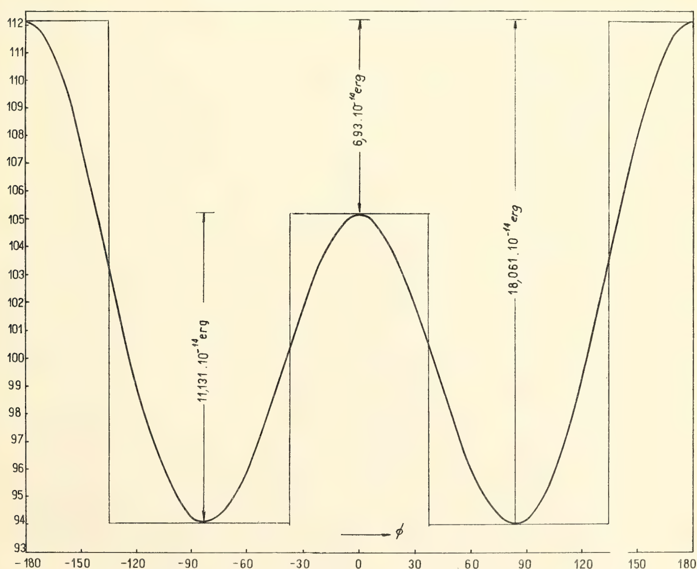



Fig. 5. – Energía de la interacción dipolar como función del ángulo de rotación interna para d ($\mu_{c\text{-}o}$) = 1,13 Å; d ($\mu_{c\text{-}cl}$) = 0,77 A.

TABLA 1 : Número de vibraciones normales en cada especie de simetría y su actividad

| Clase | Forma plana cis ($C_{2V}$) | | | Clase | Forma plana trans ($C_{2h}$) | | | Clase | Forma alabeada ($C_2$) | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Número de vibrac. | Actividad: Raman | Actividad: Infrar. | | Número de vibrac. | Actividad: Raman | Actividad: Infrar. | | Número de vibrac. | Actividad: Raman | Actividad: Infrar. |
| $A_1$ | 5 | +(P) | + | Ag | 5 | +(P) | - | A | 7 | +(P) | + |
| $A_2$ | 2 | +(D) | - | Au | 2 | - | + | | | | |
| $B_1$ | 4 | +(D) | + | Bg | 1 | +(D) | - | B | 5 | +(D) | + |
| $B_2$ | 1 | +(D) | + | Bu | 4 | - | + | | | | |

En la columna de actividad Raman, P indica líneas polarizadas y D, despolarizadas.

TABLA 2 : Resultados numéricos de la solución de la Ecuación 22, Parágrafo II-3.

| | x | k | E erg x $10^{-14}$ |
|---|---|---|---|
| n = 1 | 3.03095 | 1.78113 | 0.02051 |
| 2 | 6.06157 | 3.56206 | 0.08202 |
| 3 | 9.09148 | 5.34259 | 0.18450 |
| 4 | 12.1203 | 7.12248 | 0.32792 |
| 5 | 15.1476 | 8.90149 | 0.51219 |
| 6 | 18.1730 | 10.6793 | 0.73721 |
| 7 | 21.1959 | 12.4557 | 1.00287 |
| 8 | 24.2156 | 14.2302 | 1.30898 |
| 9 | 27.2314 | 16.0025 | 1.65532 |
| 10 | 30.2422 | 17.7718 | 2.04159 |
| 11 | 33.2466 | 19.5373 | 2.46738 |
| 12 | 36.2425 | 21.2978 | 2.93210 |
| 13 | 39.2268 | 23.0515 | 3.43484 |
| 14 | 42.1935 | 24.7949 | 3.97404 |
| 15 | 45.1294 | 26.5202 | 4.54634 |
| 16 | 47.9738 | 28.1917 | 5.13748 |

TABLA 3 : Asignación de las Bandas Raman del Cloruro de Oxalilo.

| $C_2$ | $C_{2h}$ |
|---|---|
| 260 | 175 (Ag) |
| 276 (A) | 201 (Bg) |
| 350 (B) | 519 (Ag) |
| 465 (A) (488) | 533 (Ag) |
| 619 (A) (594) | |
| 809 (B) (795) | |
| 1078 (A) (1077) | |
| 1778 (A) (1750) | |
| 1852* | |

* Detectadas sólo en el cristal

TABLA 4 : Asignación de las Bandas Infrarrojas en el Cloruro de Oxalilo.

| $C_2$ | $C_{2h}$ |
|---|---|
| 488 (A) | 724 (Bu) |
| 594 (A) | 777 (Bu) |
| 795 (B) | 781 |
| 1077 (A) | 980 (Au) |
| 1750 (A) | 1060 (Bu) |
| | 1262 |
| | 1984 |
| | 2065 |
| | 2140 |

## REFERENCIAS

1) Anales de la Sociedad Científica Argentina (en prensa) "Obtención e interpretación del espectro de absorción ultravioleta del cloruro de oxalilo en fase gaseosa", por Jorge Medrano.

2) Physik Z. 31, 336 (1930).

3) Acta Chim. Scand. 16, 2311 (1962).

4) J. Chem. Soc. 82, 1178 (1936).

5) J. Chem. Phys. 19, 987 (1951).

6) J. Chem. Phus. 21, 1613 (1953).

7) J. Chem. Phys. 21, 1613 (1953).

8) J. Chem. Phus. 21, 1615 (1953)

9) J. Chem. Phys. 36, 2223 (1962).

10) J. Mol. Spec. 16, 158 (1965).

11) J. Chem. Phys. 52, 6089 (1970).

12) Comunicación del Laboratorio de Espectroscopía Molecular del Departamento de Física de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Univ. de Bs. As. "Estudio del equilibrio conformacional y reinterpretación de los espectros infrarrojo y Raman del cloruro de oxalilo" por Jorge Medrano (1975).

## NORMAS PARA LOS AUTORES

1. ANALES publica unicamente trabajos originales e inéditos ; solamente por excepción podrá incluir trabajos cuya noticia se haya dado por otra publicación.
2. La publicación en ANALES es gratuita. Las separatas que soliciten los autores (o las entidades a que estén vinculados) son con cargo a los mismos. El requerimiento deberá hacerse por escrito y antes de iniciar la impresión.
3. Los autores son personalmente responsables de la tesis y del contenido de sus trabajos y deberán realizar las correcciones de las pruebas de imprenta de dichos trabajos.
4. La Sociedad Cientifica Argentina se reserva el derecho de rechazar cualquier trabajo que sea sometido para publicación en ANALES, si así lo considerara conveniente.
5. Los trabajos deberán ser presentados escritos a máquina, a doble espacio, en papel tamaño oficio o carta, utilizando una sola de las caras del papel y redactados en castellano. Las fórmulas podrán ir manuscritas y deberán ser suficientemente claras para la labor de la imprenta. Los gráficos se dibujarán en tinta china, o por otro medio, de manera tal de permitir la fácil y buena preparación de los clisés ; esto último es aplicable a todo tipo de ilustración. La cantidad será la mínima compatible con las necesidades de la buena comprensión del trabajo. Se procurará que los trabajos no ocupen más de *seis páginas* de Anales en total, incluídas ilustra-ciones y tablas. La publicación de las primeras seis páginas es gratuita ; los clisés y las páginas que excedan de seis serán con cargo a los autores, de acuerdo a la disposición de fecha 4 de septiembre de 1975.
6. Los trabajos, luego de su título, llevarán un resumen en castellano y otro en idioma extranjero, éste último de no más de 150 palabras. Dichos resúmenes deberán señalar el problema planteado, la indicación de los procedimientos y procesos y las conclusiones a que se arribe, y hacer referencia sobre la precisión de los resultados, todo ello de manera sintética.
7. Los escritos originales, destinados a la Dirección de ANALES, serán remitidos a la Administración de la Sociedad, Avenida Santa Fe 1145 (1059), Capital Federal, a efectos de registrar fecha de entrega y posterior envío al Director.
8. La publicación de los trabajos, una vez aceptados, estará sujeta a las posibilidades de la Sociedad y a las exigencias de diagramación de ANALES. La Sociedad se reserva el derecho de determinar la entrega de ANALES en la cual aparecerán los trabajos.